



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102011901935569
Data Deposito	13/04/2011
Data Pubblicazione	13/10/2012

Classifiche IPC

Titolo

**PROCESSO PER LA REALIZZAZIONE DI MANUFATTI IN MATERIALE POLIMERICO
CARATTERIZZATI DA PROPRIETA' ANTIOSSIDANTI**

INTRODUZIONE

Cibi, bevande prodotti farmaceutici e cosmetici vanno incontro a delle variazioni delle loro proprietà durante i processi di stoccaggio. Particolare interesse viene posto nei confronti dei cibi perché ad essi spesso sono aggiunti dei grassi quali fosfolipi, trigliceridi e steroli come ingredienti funzionali che esaltano significativamente le proprietà organolettiche percepite, oltre a migliorare la qualità della struttura e del colore della sostanza alimentare. Per contro però, i grassi, dal punto di vista chimico, sono tra i componenti più instabili e più soggetti alla degradazione ossidativa.

La catena di reazioni tra ossigeno e lipidi, chiamata cumulativamente col nome di ossidazione lipidica, riveste un ruolo chiave nell'alimentazione. Essa rappresenta infatti la causa principale del deterioramento di aroma, gusto, aspetto e addirittura consistenza dei cibi, nonché del decadimento di qualità e sicurezza nutrizionali (*German JB, Food processing and lipid oxidation. Adv Exp Med Biol. 1999;459:23-50.*).

Le reazioni ossidative vengono descritte solitamente focalizzando l'attenzione sui cibi ricchi di lipidi. Queste tuttavia rivestono un ruolo importante anche in alimenti in cui queste molecole sono presenti in basse percentuali, quali i vegetali. Il motivo risiede nel fatto che alcuni prodotti dell'ossidazione incidono sulle caratteristiche dei cibi (aroma, in particolare) anche in ridottissime concentrazioni.

A titolo esemplificativo citiamo il processo di imbrunimento enzimatico che è uno dei principali elementi in grado di ridurre la shelf-life (vita di scaffale) del prodotto. L'imbrunimento enzimatico è un processo mediato da enzimi (fenolasi e polifenolossidasi) che catalizzano reazioni di ossidazione a carico dei polifenoli (gli antiossidanti naturali dei vegetali) presenti negli alimenti. Si tratta di un'alterazione piuttosto frequente in molti frutti e ortaggi che tendono ad imbrunire dopo le operazioni di taglio (es. le banane, le mele, i carciofi, le patate, l'insalata ecc.) e rappresenta uno dei principali fenomeni da prevenire nella preparazione di conserve vegetali (surgelati, succhi di frutta, ecc.). L'alterazione è bloccata dalla cottura, oppure rallentata dagli antiossidanti (in particolare l'acido ascorbico) o dall'acidificazione (es. aggiunta di acido citrico) (*Cheftel & Cheftel. Biochimica e tecnologia degli alimenti. Volume I, pp. 355-365.*).

Gli antiossidanti sono sostanze in grado di rallentare il processo ossidativo; possono avere sia origine naturale che sintetica. È pratica comune, per le aziende, aggiungere antiossidanti



nei prodotti per poterne rallentare i processi di degradazione. Nonostante gli antiossidanti abbiano una serie di effetti benefici sul nostro organismo, presentano anche dei lati negativi, tra i quali la possibilità di variazione delle proprietà organolettiche o anche problemi di tossicità in caso di eccesso di assunzione. Ad esempio, nel caso dei tocoferoli il loro uso viene limitato a causa del forte sapore che conferisce. Per quanto riguarda invece il BHA (idrossianolo butilato) primo antiossidante sintetico per oli e grassi, se utilizzato con elevate concentrazioni di Vitamina C può produrre radicali liberi responsabili di danni a vari componenti cellulari, incluso il DNA. Anche il BHT (idrossitoluene butilato) ampiamente utilizzato in sostituzione o in concomitanza con il BHA può dare problemi di tossicità; può agire sul metabolismo energetico o andando ad inibire la fosforilazione ossidativa mitocondriale oppure produrre un effetto ipertrofico sulla tiroide; può anche dare problemi di epatotossicità con conseguente ipertrofia epatica, ci possono essere effetti sull'azione respiratoria perché potrebbe indurre la necrosi delle cellule alveolari di tipo I seguita dall'eccessiva proliferazione delle cellule alveolari di tipo II: può avere anche azione anticoagulante e cancerogena (Bjelakovic G, et al (2007). *Mortality in randomized trials of antioxidant supplements for primary and secondary prevention: systematic review and meta-analysis*. 297: 842-57. PMID 17327526).

Per questo motivo il loro utilizzo negli alimenti è regolamentato da limiti ufficiali. L'idea di questo brevetto è di produrre dei manufatti a base polimerica con aggiunta di antiossidante che permettano l'aumento della shelf-life degli alimenti. I materiali ottenuti potrebbero essere utilizzati per il packaging oppure per produrre elementi che compongono le filiere alimentari (come ad esempio il coltello che taglia l'insalata prima che questa venga imbustata). Il vantaggio di questo metodo consiste nell'aumentare la shelf-life dei prodotti senza aumentare le dosi di antiossidanti addizionate; Questo è possibile perché disponendo di polimeri e di antiossidanti di varia natura si può limitare enormemente il rilascio degli antiossidanti da parte del materiale. A titolo esemplificativo e non esaustivo potremmo dire che una plastica idrofila contenente antiossidanti idrofili anche se posta a contatto con una miscela oleosa rilascerà solo piccolissime dosi di antiossidante in quanto lo stesso risulterebbe non solubile nel prodotto alimentare citato.

Oggetto della nostra attenzione sono principalmente le materie plastiche perché vengono utilizzate oramai in tutti i settori della produzione industriale, in particolar modo nel settore del packaging e della produzione di oggetti casalinghi e/o industriali per la manipolazione del



cibo. Basti pensare che gli imballaggi in plastica pur costituendo solo il 10% in peso del packaging complessivamente prodotto vengono attualmente impiegati per confezionare dal 40 al 50% dell'insieme delle merci di ogni genere fabbricate in Europa (dati forniti dall'APME relativi al 2009).

DESCRIZIONE INVENZIONE

Oggetto di questa invenzione è un metodo per ottenere manufatti in materiali polimerici con aggiunta di antiossidanti i quali possono essere utilizzati come elementi delle filiere di lavorazione e/o stoccaggio dei prodotti o come materiale per il packaging degli stessi.

La presente invenzione si basa sul processo di diffusione di antiossidanti nei materiali polimerici dopo che questi hanno subito i loro tradizionali processi di lavorazione. Considerando che la diffusione di soluti all'interno di materie plastiche è maggiore quando la loro struttura è amorfa, per la produzione dei manufatti si possono utilizzare anche degli stampi a temperatura inferiore rispetto a quelle utilizzate generalmente per quel tipo di oggetto. Dopo il trattamento con antiossidanti, il manufatto così creato viene sottoposto a ricottura.

Con il termine materiali polimerici o manufatti in materiale polimerico si intendono tutte i possibili tipi di plastiche anche se nella maggior parte dei casi si ci riferisce a materiali termoplastici.

L'importanza della nostra invenzione è evidente se si considerano il gran numero di brevetti in materia. Citiamo ad esempio: *Methods of Providing Antioxidants to Implantable Medical Devices* (US patent number 20090485756); l'invenzione del brevetto riguarda un metodo per l'introduzione di antiossidanti all'interno di dispositivi medici, in particolar modo negli stent, ma in tale invenzione il processo mira a neutralizzare i radicali liberi che si formano durante la sterilizzazione del dispositivo e che velocizzano la degradazione mentre nel nostro caso l'obiettivo è quello di inserire antiossidanti sulla superficie dei manufatti in modo tale che quando vengono in contatto con i prodotti durante lo stoccaggio e il packaging ne limitano la degradazione per ossidazione; *Antioxidant-Functionalized Polymers* (publication number WO2004050795) è un brevetto in cui vengono inseriti gli antiossidanti in fase di polimerizzazione dei monomeri ottenendo, quindi, un polimero già addizionato; *Antioxidant Active Varnish* (publication number EP1477519(A1)), in questo caso gli oggetti vengono rivestiti con della vernice contenente antiossidanti, il materiale plastico non subisce nessun tipo di modificazione.



Nella presente invenzione, invece, l'introduzione degli antiossidanti avviene per diffusione a seguito dell'immersione del manufatto all'interno di un bagno a temperatura controllata oppure con tecniche di spruzzatura volta a depositare una pellicola che verrà assorbita dal manufatto. In via semplificativa, ma non esaustiva potremmo fare l'esempio della Vitamina E, la quale potrebbe essere deposta al di sopra della superficie di un lavorato in plastica come il polietilene. Il pezzo può essere trattato integralmente o in modo selettivo nel senso che il trattamento potrebbe interessare solo alcune superfici, cioè quelle che vanno in contatto con il prodotto. Il bagno contiene l'antiossidante puro, come nel caso della vitamina E liquida, o una soluzione di antiossidante disciolto in solvente polare o apolare a seconda del tipo dell'antiossidante stesso, la cui scelta viene effettuata in funzione del fatto che la soluzione deve penetrare all'interno del materiale e in contemporanea deve disciogliere gli antiossidanti. Preferibilmente per materiali idrofili (come ad esempio il PA) si utilizza un bagno con soluzione acquosa, mentre per quelli idrofobici (come ad esempio il PE) un bagno con soluzione oleosa.

Per quanto riguarda i tempi di immersione, questi dipendono dalla velocità di diffusione della miscela in esame (che a sua volta dipende dalla temperatura del bagno) e dallo spessore desiderato di modificazione superficiale. Mediamente il tempo è di circa 2 ore a temperatura di 40°C sotto la temperatura di rammollimento del polimero, per una penetrazione di alcuni micron. Strutture con superficie amorfa risultano maggiormente penetrabili rispetto a strutture con superficie cristallina. In fase di lavorazione iniziale del manufatto i parametri di processo potrebbero essere tarati in modo da ottenere questa tipologia di situazione.

La temperatura del bagno deve essere controllata. Anche in questo caso la stessa dipenderà dal materiale in esame. Per aumentare la velocità di diffusione del fluido, solitamente si preferisce immergere il manufatto in bagno la cui temperatura è compresa tra la Temperatura di Transizione Vetrosa (Tg) e la Temperatura di Rammollimento del materiale. La Tg rappresenta il valore di temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso.

Per evitare la deposizione degli antiossidanti sul fondo del bagno e/o un gradiente di concentrazione che comporterebbero una diffusione non uniforme degli antiossidanti nel manufatto, il bagno viene tenuto in movimento tramite sistema meccanico (figura 1).



Dopo il trattamento del pezzo questo deve essere lavato, asciugato o semplicemente lasciato asciugare in funzione della reale destinazione. Nella maggior parte dei casi dopo l'immersione in una soluzione oleosa viene effettuato il lavaggio del pezzo. L'intero processo è schematizzato nel diagramma di flusso di figura 2.

Di seguito viene riportata una lista esemplificativa e non esaustiva degli antiossidanti e dei polimeri che possono essere maggiormente utilizzati con questo metodo. Per quanto riguarda gli antiossidanti dobbiamo considerare innanzitutto che possono essere differenziati in due categorie: antiossidanti lipofili e antiossidanti idrofili. Tra gli antiossidanti lipofili quelli maggiormente utilizzati sono:

- Gruppo dei carotenoidi (Luteina, Zeaxantina, Criptoxantina, Licopene, Beta-carotene ecc)
- Tocoferoli o Vitamina E
- Flavonoidi o Vitamina P (tra cui la più usata è la quercetina)
- Retinoli o Vitamina A
- Butil idrossi-anisolo (BHA) e Butil idrossi-toluene (BHT)

gli antiossidanti idrofili maggiormente utilizzati sono:

- Acido ascorbico o Vitamina C
- Glutazione
- Acido Lipoico
- Acido Urico

le materie plastiche maggiormente utilizzate sono: il polietilene (PE), PoliPropilene(PP), Polistirene compatto e Espanso(PS e EPS), Poli-vinil-cloruro(PVC), Poliesteri come PET o PBT, Poliammide (PA), ABS, PMMA, Policarbonato, Poliossimetilene (POM) e altri tecnopolimeri.



BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

FIGURA 1: a) manufatto in materiale plastico

b) sistema meccanico di contenimento e condizionamento della soluzione

c) sistema completo. Il manufatto viene esposto al fluido contenente antiossidante (o antiossidante puro). Il fluido deve essere a temperatura controllata e con tempi di immersione regolati dalle caratteristiche del materiale e dallo spessore di modificazione superficiale desiderato.

FIGURA 2: Diagramma di flusso dell'intero processo: modellazione grafica dell'algoritmo di produzione. Nella colonna di destra sono messi in risalto i punti caratteristici di ogni step del processo.

Roberto



1. Si rivendica il processo di trattamento di manufatti in materiale termoplastico e/o termoidurente in grado di permettere la diffusione di molecole antiossidanti nella struttura polimerica del manufatto stesso a partire da una soluzione liquida di antiossidante o da antiossidante puro
2. La soluzione liquida del punto 1 deve essere tale da poter dissolvere gli antiossidanti e in contemporanea essere atta alla diffusione nel particolare tipo di materiale plastico scelto oppure direttamente formata da antiossidanti nel caso in cui questi siano già in forma liquida. Questa soluzione inoltre non deve dare problemi di tossicità.
3. Le materie plastiche utilizzate così come pure gli antiossidanti del punto 1, sono in funzione del prodotto finale con cui verranno a contatto in modo tale da limitare la cessione di sostanze
4. Le materie plastiche citate nel punto 1 possono essere utilizzate per produrre elementi delle filiere e dello stoccaggio di prodotti che possono andare incontro a degradazione di tipo ossidativa per rallentare il processo.
5. Le materie plastiche del punto 3 possono essere utilizzate per il packaging di prodotti che vanno incontro alla degradazione ossidativa per aumentare la "shelf life" dei prodotti alimentari e non.
6. Il processo di diffusione nominato al punto 1 non deve necessariamente interessare l'intero bulk, nonostante questo non sia da escludere, ai fini dell'invenzione basta la modificazione delle proprietà superficiali dell'oggetto.
7. Non deve essere trattata necessariamente tutta l'area dell'oggetto, è consigliabile l'applicazione del trattamento solo sulle superfici che vengono effettivamente in contatto con il prodotto.



FIGURE:

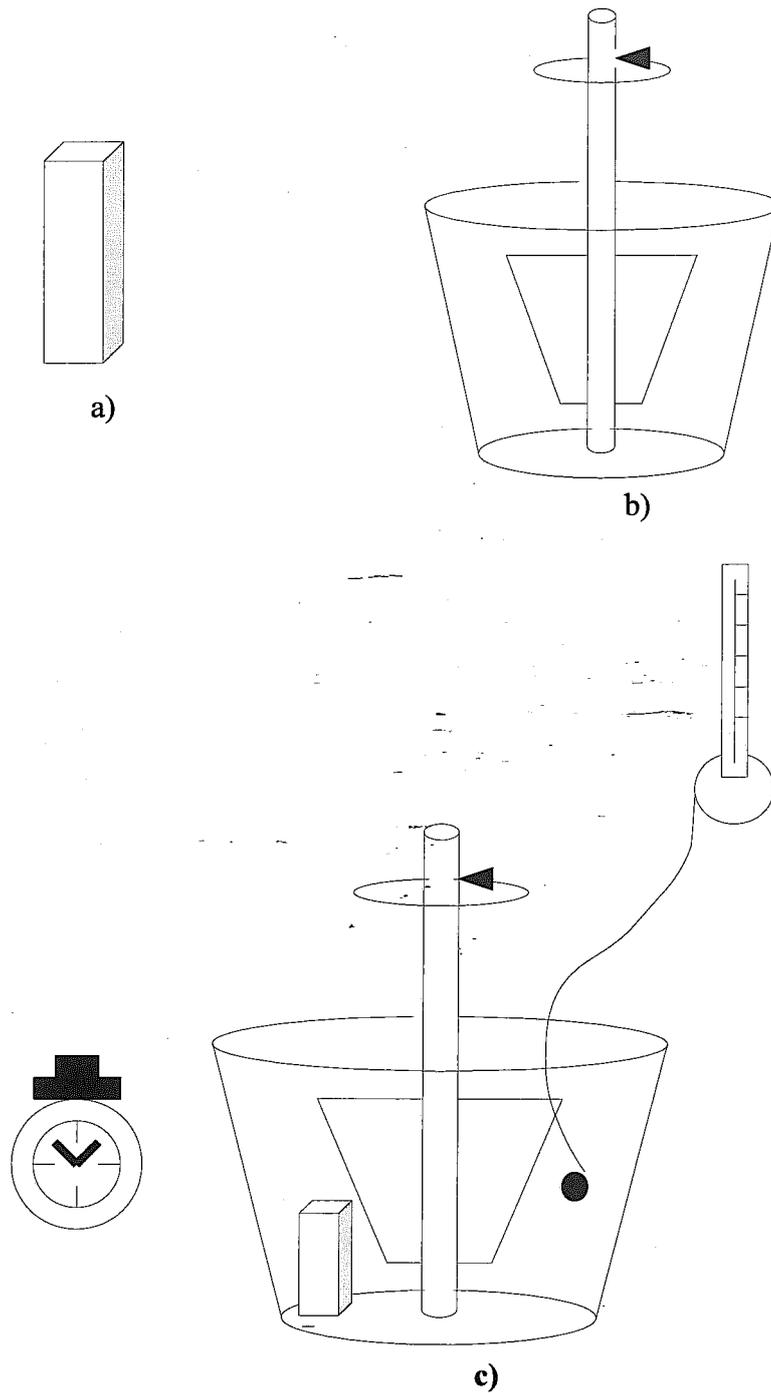


FIGURA 1: schematizzazione del metodo di immersione

A handwritten signature in black ink, appearing to be "St. Luca".

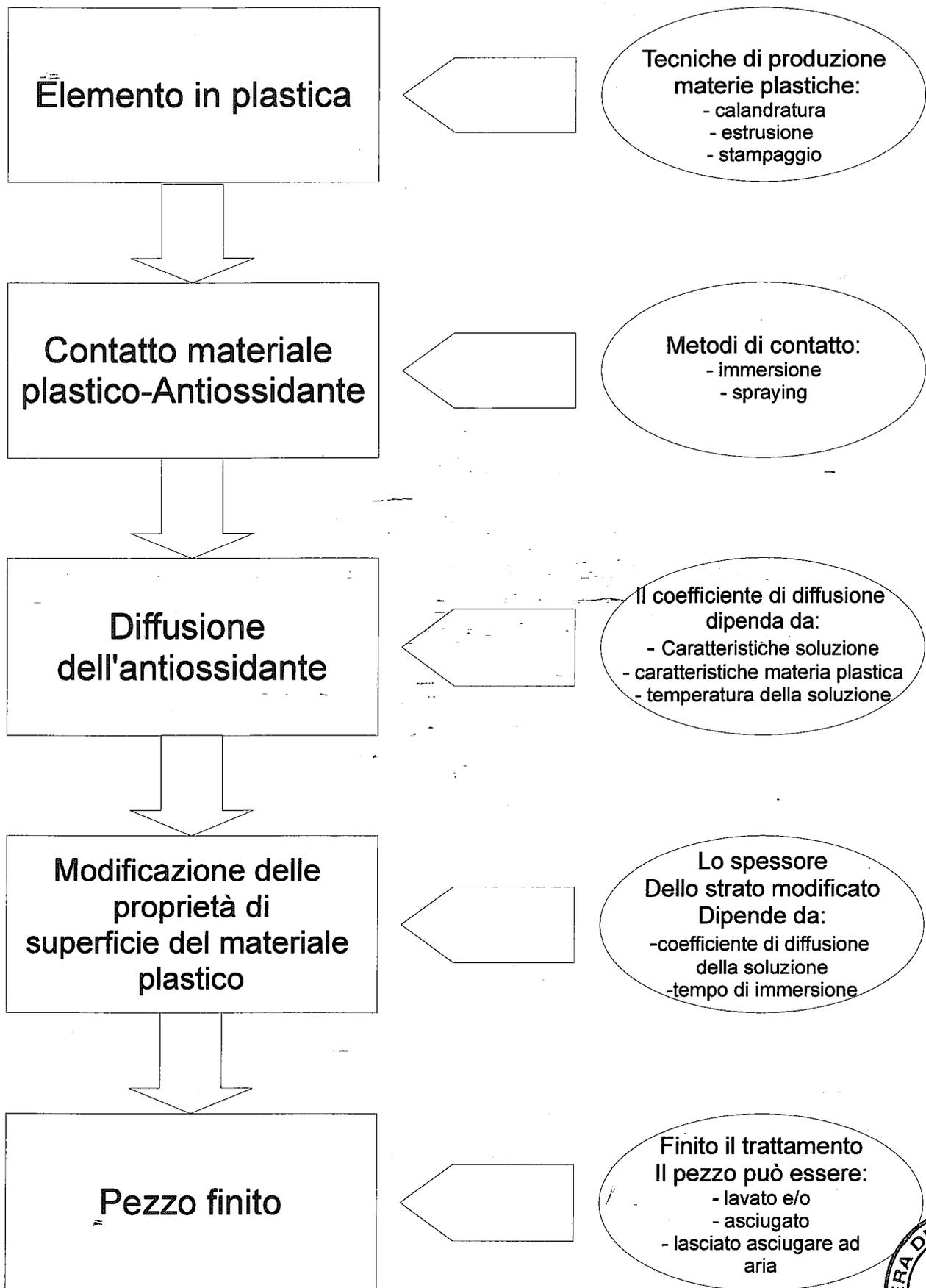


FIGURA 2: Diagramma di flusso del processo di realizzazione



Handwritten signature