

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245819 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441599**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.03 BUP 01/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.14 WUP 42/2024**

(51) MKP:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 5/04 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

B65D 65/38 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**WERONIKA JANIK, Urbanowice, PL
KERSTIN LEDNIEWSKA, Dziergowice, PL
HANNA NOSAL-KOVALENKO, Steblów, PL
JOLANTA GRITNER, Ujazd, PL
GABRIELA DUDEK, Rybnik, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu

PL 245819 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu do zastosowania w przemyśle opakowaniowym przy produkcji opakowań jednokrotnego użytku.

Znany jest sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie polimerów pochodzenia naturalnego zawierającej alginian sodu, aktywny ekstrakt, wodę i plastyfikator. Folię otrzymuje się metodą wylewania z roztworu (tzw. casting method). Niezbędnym składnikiem aktywnej folii na bazie alginianu sodu jest plastyfikator. Funkcję taką pełni gliceryna, sorbitol, ksylitol czy woda. Plastyfikatory te wykazują dobre właściwości uplastyczniające, ale w czasie użytkowania ich efektywność maleje. Istotną rolę odgrywają też warunki przygotowania, takie jak temperatura, czas i szybkość mieszania, stosowne do składu stosowanej mieszaniny.

Twórcy CN102120514B opisują sposób uzyskania wielowarstwowego filmu na bazie alginianu sodu i chitozanu, który można wykorzystać do wytworzenia folii opakowaniowej dla żywności. Przygotowuje się go przez zmieszanie wodnego roztworu alginianu sodu z glicerolem stosowanym w roli plastyfikatora z kwaśnym roztworem chitozanu i ekstraktem goździkowym. W US20050013847A1 proponuje się zastosowanie glicerolu oraz sorbitolu w roli plastyfikatora w procesie przygotowania folii do zastosowań medycznych w oparciu o roztwór alginianu sodu.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu opisano w publikacji Santos L.G.; Silva G.F.A.; Gomes B.M.; Martins V.G. A Novel Sodium Alginate Active Films Functionalized with Purple Onion Peel Extract (*Allium Cepa*). *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2021, 35, 102096, doi:10.1016/j.bcab.2021.102096. i 2 g alginianu sodu rozpuszczano w 100 ml wody destylowanej mieszając na mieszadle magnetycznym z prędkością 1000 obr./min przez 1 h w temperaturze 70°C. Do roztworu dodawano glicerol (40% w/w) i mieszano kolejne 20 minut. Następnie roztwór schłodzono do temperatury 40°C i dodawano ekstraktu z czerwonej cebuli o właściwościach antybakteryjnych, w ilości 10, 20, i 30% v/v i mieszano dalsze 20 minut. Filmy otrzymano przez wylanie mieszaniny na szalkę Petriego i suszenie w suszarce z obiegiem powietrza w temperaturze 40°C przez 24 h.

Próby zastosowania sorbitolu w roli plastyfikatora alginianu sodu zostały opisane w publikacji Jost V.; Kobsik K.; Schmid M.; Noller, K. Influence of Plasticiser on the Barrier, Mechanical and Grease Resistance Properties of Alginate Cast Films. *Carbohydr. Polym.* 2014, 110, 309–319, doi:10.1016/j.carbpol.2014.03.096. Sorbitol wykorzystali również twórcy wynalazku opisanego w US20210087365A1 przeznaczonego do otrzymania jadalnej folii rozpuszczalnej w wodzie.

Z kolei autorzy artykułu Motelica L.; Ficaí D.; Oprea O.-C.; Ficaí A.; Ene, V.-L.; Vasile B.-S.; Andronescu E.; Holban A.-M. Antibacterial Biodegradable Films Based on Alginate with Silver Nanoparticles and Lemongrass Essential Oil-Innovative Packaging for Cheese. *Nanomaterials* 2021, 11, 2377, doi:10.3390/nano11092377 przeprowadzili badania starzenia się aktywnych folii alginianu sodu z ekstraktem z trawy cytrynowej i nanocząstek srebra, wytworzonych z udziałem glicerolu. Ich wyniki wskazują, że kolor i tekstura powierzchni, ulegały zmianie już po 14 dniach, co świadczy o niestabilności układu w czasie.

Stopniowy wzrost kruchości folii aktywnych na bazie alginianu sodu otrzymywanych znanymi w technice sposobami pozostaje nierozwiązanym problemem, który utrudnia, a w niektórych przypadkach uniemożliwia ich zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Dodatkowym, istotnym problemem w odniesieniu do znanych w stanie techniki folii jest ich znaczna rozpuszczalność w wodzie.

Celem wynalazku jest zatem określenie sposobu wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu, który umożliwi uzyskanie folii cechującej się ograniczonymi zmianami w zakresie wydłużenia przy rozciąganiu i rozpuszczalności w czasie nie krótszym niż 10 miesięcy.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu polega na tym, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:

- 1,0–5,0 cg/g alginianu sodu;
- 0,25–2,5 cg/g ekstraktu z kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
- 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci produktu estryfikacji glikolu propylenowego z:
 - a) jednym kwasem karboksylowym wybranym z grupy obejmującej: kwas octowy, kwas bursztynowy, kwas oleinowy, którą to estryfikację prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu karboksylowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - b) dwoma kwasami karboksylowymi, przy czym pierwszy z kwasów karboksylowych to kwas oleinowy natomiast drugi kwas karboksylowy to kwas bursztynowy, którą to estryfikację

prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do pierwszego kwasu karboksylowego i do drugiego kwasu karboksylowego odpowiednio od 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;

a plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 90 cg/g monoestrów glikolu propylenowego i diestrów glikolu propylenowego;

– 55,0–73,0 cg/g wody;

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.

Korzystne jest, jeżeli jako plastyfikator stosuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem octowym, przy czym estryfikację prowadzi się wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze od 70 do 90°C, przez 18 do 24 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu octowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, a plastyfikator zawiera od 50,0 do 70,0 cg/g monooctanu glikolu propylenowego i od 7,0 do 20,0 cg/g dioctanu glikolu propylenowego.

Lepiej, gdy jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.

Jeszcze lepiej, gdy katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

Dobrze, gdy jako plastyfikator wykorzystuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, przy czym estryfikację glikolu propylenowego w pierwszej kolejności, prowadzi się z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71. Następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się dalszą estryfikację. Uzyskany plastyfikator zawiera od 7 do 39 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego oraz od 11 do 17 cg/g estrów mieszanych kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.

Lepiej, gdy jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.

Jeszcze lepiej, gdy katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

Korzystnie, gdy jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu polega na tym, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:

- 1,0–5,0 cg/g alginianu sodu;
- 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g
- 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci epoksydowanego produktu estryfikacji glikolu propylenowego prowadzonej z:
 - a) kwasem oleinowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - b) kwasem oleinowym oraz z kwasem bursztynowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego i do kwasu bursztynowego odpowiednio 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;

zaś produkt estryfikacji poddaje się następnie epoksydacji, a który to plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 80 cg/g epoksydowanych monoestrów glikolu propylenowego i epoksydowanych diestrów glikolu propylenowego;

– 55,0–73,0 cg/g wody

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.

Właściwe jest, gdy w roli plastyfikatora stosuje się epoksydowany produkt estryfikacji glikolu propylenowego, przy czym plastyfikator uzyskuje się w ten sposób, że w pierwszej kolejności prowadzi się estryfikację glikolu propylenowego z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego

1,0:0,71. Następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się estryfikację. Uzyskuje się mieszaninę estrów glikolu z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, którą się studzi do temperatury nie wyższej niż 70°C, po czym wprowadza się do niej 9–12 cg/g kwasu mrówkowego oraz 100–105 cg/g nadtlenu wodoru i w temperaturze 50–70°C, przez 3–6 h prowadzi się epoksydację nienasyconych wiązań pochodzących od kwasu oleinowego. Uzyskany plastyfikator zawiera od 7 do 39 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego, od 11 do 17 cg/g mieszanych epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.

Lepiej, gdy jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.

Jeszcze lepiej, gdy katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

Korzystnie, gdy jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.

Każdy ze sposobów według wynalazku pozwala na wytworzenie aktywnej folii o dobrej stabilności, która cechuje się ograniczonymi zmianami w zakresie wydłużenia przy rozciąganiu i rozpuszczalności w czasie użytkowania nie krótszym niż 10 miesięcy, na bazie dowolnego alginianu sodu. Ponadto tak wytworzone aktywne folie na bazie alginianu sodu cechują się dużo niższą rozpuszczalnością w wodzie niż dotychczas wytwarzane folie. Umożliwia to więc zastosowanie tego typu folii w miejscach narażonych na wilgoć.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu według wynalazku zilustrowano w poniższych przykładach.

Przykład 1

Plastyfikator otrzymuje się w wyniku estryfikacji glikolu propylenowego i kwasu octowego. Proces estryfikacji prowadzi się z udziałem 58,1 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 41,9 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance, o stężeniu 99,5–99,9%, wobec kwasu p-toluenosulfonowego stosowanego w ilości 0,15 cg/g, jako katalizatora. Do reaktora wprowadza się glikol propylenowy, 25 cg/g założonej całkowitej ilości kwasu octowego oraz katalizator. Pozostałą ilość kwasu octowego wkrapla się w ciągu kolejnych 6 h. Proces prowadzi się w temperaturze 80°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku cykloheksanu. Po upływie 18 h, z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się cykloheksan. Następnie zawartość reaktora przelewa się do rozdzielacza i oczyszcza najpierw przy pomocy nasyconego roztworu NaHCO₃ (3 cg/g), a następnie dwukrotnie wodą destylowaną (3 cg/g) i wreszcie toluenem (15 cg/g). Warstwę dolną odrzuca się, natomiast resztę wody i rozpuszczalnika z warstwy górnej oddestylowuje na wyparce obrotowej pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskuje się plastyfikator, który zawiera 2,3 cg/g kwasu octowego; 21,1 cg/g glikolu propylenowego; 67,0 cg/g monoocetanu glikolu propylenowego; 9,4 cg/g dioctanu glikolu propylenowego; 0,3 cg/g inne.

Otrzymany plastyfikator wykorzystuje się następnie do przygotowania folii. Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g alginianu sodu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Sodium alginate W201502;
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan o zawartości tanin \geq 75%;
- 25,8 cg/g przygotowanego wcześniej plastyfikatora;
- 72,45 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszaninę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 2

Plastyfikator przygotowuje się według procedury opisanej w przykładzie 1, ale do syntezy używa się 53,3 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 46,8 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance o stężeniu 99,5–99,9% oraz 0,25 cg/g kwasu metanosulfonowego jako katalizatora, a proces prowadzi przez 24 h. Uzyskany plastyfikator zawiera 0,3 cg/g kwasu octowego; 10,9 cg/g glikolu propylenowego; 69,8 cg/g monoocetanu glikolu propylenowego; 18,3 cg/g dioctanu glikolu propylenowego; 0,7 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym, w temperaturze 15,0°C wprowadza się:

- 2,0 cg/g alginianu sodu firmy DuPont o nazwie handlowej Scogin IN1816,
- 0,5 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 35,5 cg/g przygotowanego plastyfikatora;
- 62,0 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 300 obrotów na minutę przez 360 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 20,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 2500 obrotów/minutę przez 8 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 3

Przygotowuje się plastyfikator, którym jest produkt dwuetapowej estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem oleinowym, a następnie z kwasem bursztynowym. Etap pierwszy stanowi reakcja 27,4 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 72,6 cg/g kwasu oleinowego firmy Alfa Aesar o stężeniu 90%, prowadzona wobec kwasu siarkowego, stosowanego w ilości 0,3 cg/g jako katalizatora. Reakcję prowadzi się w temperaturze 120°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Proces prowadzi się przez 8 h, a następnie oddestylowuje toluen z mieszaniny reakcyjnej. Do półproduktu z pierwszego etapu dodaje się 15,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura oraz świeżą porcję katalizatora w ilości 0,3 cg/g i dalszą reakcję prowadzi się w temperaturze 120–130°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Proces prowadzi się przez 6 h. Uzyskany plastyfikator zawiera 2,3 cg/g kwasu oleinowego; 0,4 cg/g glikolu propylenowego; 1,1 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 11,5 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego; 33,2 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego; 15,2 cg/g mieszanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 33,5 cg/g związki nielotne; 2,9 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 20,0°C wprowadza się:

- 3,0 cg/g alginianu sodu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Sodium alginate W201502,
- 0,25 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 36,9 cg/g sporządzonego plastyfikatora,
- 59,85 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 250 obrotów na minutę przez 720 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 30,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 4000 obrotów/minutę przez 9 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 4

Przygotowuje się plastyfikator według przepisu w przykładzie 3 stosując jako katalizator kwas metanosulfonowy w ilości 0,4 cg/g, a w drugim etapie syntezy wprowadza się do układu 8,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura i prowadzi reakcję przez 5 h. Uzyskany plastyfikator zawiera 1,5 cg/g kwasu oleinowego; 3,5 cg/g glikolu propylenowego; 3,5 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 38,2 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego; 36,3 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego; 11,6 cg/g estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 2,0 cg/g związki nielotne; 3,4 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 4,0 cg/g alginianu sodu firmy TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. o nazwie handlowej Sodium Alginate 500–600,
- 2,0 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 37,6 cg/g przygotowanego plastyfikatora,
- 56,4 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszankę homogenizuje się w temperaturze 40,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 6500 obrotów/minutę przez 10 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 5

W trójetapowym procesie syntezy przygotowuje się plastyfikator w postaci epoksydowanego produktu procesu estryfikacji glikolu propylenowego najpierw z kwasem oleinowym, a następnie z kwasem bursztynowym. W pierwszym etapie prowadzi się reakcję 27,4 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 72,6 cg/g kwasu oleinowego firmy Alfa Aesar o stężeniu 90%, wobec kwasu siarkowego, jako katalizatora, stosowanego w ilości 0,25 cg/g, w temperaturze 120°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Po upływie 8 h, oddestylowuje się toluen z mieszaniny reakcyjnej. Do układu wprowadza się 17,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura oraz świeżą porcję katalizatora w ilości 0,2 cg/g. Reakcję prowadzi się w temperaturze 120–130°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Proces prowadzi się przez 7 h. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Uzyskaną mieszaninę estrów poddaje się epoksydacji w ten sposób, że wprowadza się do niej 11 cg/g kwasu mrówkowego o stężeniu 85% i ogrzewa do temperatury 50°C. Następnie przez 1 h wkrapla się 103 cg/g wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru. Czas syntezy w trzecim etapie wynosi 4 h, a temperatura reakcji 60°C. Po zakończeniu syntezy mieszaninę poreakcyjną przelewa się do rozdzielacza i pozostawia do rozdzielenia na około 0,5 h, po czym oddziela dolną warstwę nadtlenu wodoru. Natomiast warstwę górną (organiczną) przemywa się dwukrotnie 0,1 mol/dm³ roztworem Na₂HPO₄, a następnie przemywa jeszcze dwukrotnie wodą destylowaną w ilości odpowiadającej objętości próbki, oddzielając po każdym przemyciu warstwę dolną (wodną). Z oczyszczonego produktu usuwa się wodę z zastosowaniem wyparki obrotowej, aż do uzyskania zawartości wody poniżej 0,5%. Otrzymany plastyfikator zawiera: 2,4 cg/g epoksydowanego kwasu oleinowego; 0,1 cg/g glikolu propylenowego; 0,6 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 7,3 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego; 34,9 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego; 16,2 cg/g epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 35,6 cg/g związków nielotnych; 2,9 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 5,0 cg/g alginianu sodu firmy DuPont o nazwie handlowej Scogin IN1816,
- 2,50 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Szewnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 19,5 cg/g przygotowanego plastyfikatora,
- 73,0 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszankę homogenizuje się w temperaturze 50,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 8000 obrotów/minutę przez 7 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 6

Przygotowuje się plastyfikator według przepisu w przykładzie 5, stosując jako katalizator kwas p-toluenosulfonowy, w ilości 0,35 cg/g, a w drugim etapie syntezy do układu dodaje się 19,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura i prowadzi reakcję przez 6 h. Otrzymany plastyfikator zawiera: 8,8 cg/g epoksydowanego kwasu oleinowego; 0,4 cg/g glikolu propylenowego; 1,9 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 9,3 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego; 26,2 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego; 14,8 cg/g epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 36,0 cg/g związków nielotnych; 2,6 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g alginianu sodu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Sodium alginate W201502,
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 25,8 cg/g uzyskanego plastyfikatora,
- 72,45 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 7 – porównawczy

Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g alginianu sodu firmy DuPont o nazwie handlowej Scogin IN1816,
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 25,8 cg/g gliceryny firmy Nortchem,
- 72,45 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 8 – porównawczy

Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g alginianu sodu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Sodium alginate W201502,
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 25,8 cg/g sorbitolu firmy Sigma-Aldrich,
- 72,45 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Dla każdej z folii uzyskanych jak opisano w przykładach 1–8 dwukrotnie wykonuje się oznaczenia wybranych parametrów: najpierw bezpośrednio po wykonaniu, a następnie po upływie 10 miesięcy przechowywania w laboratorium. Uzyskane wyniki przedstawia tabela 1. Folie otrzymane sposobem według wynalazku (przykłady 1–6) wykazują dobrą stabilność badanych parametrów w czasie: ani wydłużenie przy zerwaniu, ani rozpuszczalność w wodzie nie ulegają w przeciągu 10 miesięcy znaczącym zmianom. W tym czasie próby przygotowane innym sposobem (przykłady 7 i 8) kruszeją, a dodatkowo drastycznie wzrasta ich rozpuszczalność w wodzie.

Tabela 1. Właściwości folii przygotowanych w przykładach 1–8

Przykład	Właściwości wyznaczone bezpośrednio po przygotowaniu folii		Właściwości folii wyznaczone po 10 miesiącach	
	ϵ_b , %	Rozpuszczalność w wodzie, %	ϵ_b , %	Rozpuszczalność w wodzie, %
1	72,13	5,67	71,61	5,51
2	77,56	6,28	77,01	8,49
3	52,27	6,11	48,93	5,48
4	83,28	7,63	84,11	7,51
5	48,33	9,39	45,27	8,78
6	63,02	9,25	69,77	10,53
7	68,74	7,48	Próbki kruszą się, pomiar niemożliwy	15,21
8	61,22	9,15		19,11

ϵ_b - wydłużenie względne przy zerwaniu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu **znamienny tym**, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:
 - 1,0–5,0 cg/g alginianu sodu;
 - 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
 - 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci produktu estryfikacji glikolu propylenowego z:
 - a) jednym kwasem karboksylowym wybranym z grupy obejmującej: kwas octowy, kwas bursztynowy, kwas oleinowy, którą to estryfikację prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu karboksylowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - b) dwoma kwasami karboksylowymi, przy czym pierwszy z kwasów karboksylowych to kwas oleinowy natomiast drugi kwas karboksylowy to kwas bursztynowy, którą to estryfikację prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do pierwszego kwasu karboksylowego i do drugiego kwasu karboksylowego odpowiednio od 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;

a plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 90 cg/g monoestrów glikolu propylenowego i diestrów glikolu propylenowego;

 - 55,0–73,0 cg/g wody;

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako plastyfikator stosuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem octowym, przy czym estryfikację prowadzi się wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze od 70 do 90°C, przez 18 do 24 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu octowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, a plastyfikator zawiera od 50,0 do 70,0 cg/g monoocetanu glikolu propylenowego i od 7,0 do 20,0 cg/g dioctanu glikolu propylenowego.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.
4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako plastyfikator wykorzystuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, przy czym estryfikację glikolu propylenowego w pierwszej kolejności, prowadzi się z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71, a następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się dalszą estryfikację, zaś uzyskany plastyfikator zawiera od 7 do 39 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego oraz od 11 do 17 cg/g estrów mieszanych kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.
6. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.
7. Sposób według zastrz. 6 **znamienny tym**, że katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.
9. Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu **znamienny tym**, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:
 - 1,0–5,0 cg/g alginianu sodu;
 - 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
 - 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci epoksydowanego produktu estryfikacji glikolu propylenowego prowadzonej z:
 - c) kwasem oleinowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo

d) kwasem oleinowym oraz z kwasem bursztynowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego i do kwasu bursztynowego odpowiednio 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;

zaś produkt estryfikacji poddaje się następnie epoksydacji, a który to plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 80 cg/g epoksydowanych monoestrów glikolu propylenowego i epoksydowanych diestrów glikolu propylenowego;

– 55,0–73,0 cg/g wody

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.

10. Sposób według zastrz. 9 **znamienny tym**, że w roli plastyfikatora stosuje się epoksydowany produkt estryfikacji glikolu propylenowego, przy czym plastyfikator uzyskuje się w ten sposób, że w pierwszej kolejności prowadzi się estryfikację glikolu propylenowego z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71, a następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się estryfikację i uzyskuje się mieszaninę estrów glikolu z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, którą się studzi do temperatury nie wyższej niż 70°C, po czym wprowadza się do niej 9–12 cg/g kwasu mrówkowego oraz 100–105 cg/g nadtlenu wodoru i w temperaturze 50–70°C, przez 3–6 h prowadzi się epoksydację nienasyconych wiązań pochodzących od kwasu oleinowego, zaś uzyskany plastyfikator zawiera od 7 do 39 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego, od 11 do 17 cg/g mieszanych epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.
11. Sposób według zastrz. 10 **znamienny tym**, że jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.
12. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.
13. Sposób według zastrz. 9 **znamienny tym**, że jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.