

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244331 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **424184**

(22) Data zgłoszenia: **2018.01.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.07.15 BUP 15/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.15 WUP 03/2024**

(51) MKP:

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/04 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA
I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KATARZYNA SKÓRCZEWSKA,
Mała Cerkwica, PL
JOANNA SZULC, Bydgoszcz, PL
KRZYSZTOF LEWANDOWSKI, Chełmno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Jankowski, Bydgoszcz, PL

(54) Tytuł:

Tworzywo o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym oraz sposób jego otrzymania

PL 244331 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem rozwiązania według wynalazku jest tworzywo o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym oraz sposób jego otrzymywania, do stosowania zwłaszcza do wytwarzania opakowań w przemyśle spożywczym.

Jednym z najważniejszych zagrożeń dla zdrowia człowieka są drobnoustroje: bakterie, wirusy, grzyby i pleśnie, a także metabolity przez nie wytwarzane, które mogą rozwijać się podczas przechowywania opakowanej żywności.

Gwałtowny wzrost patogenów jest poważnym problemem, w szczególności podczas przechowywania produktów spożywczych o krótkim okresie przydatności do spożycia. Najczęściej w produktach spożywczych spotyka się *Aspergillus niger*, *Campylobacter jejuni*, *Clostridium botulinum*, *Clostridium perfringens*, *Salmonella* spp., *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Shigella* spp., *Staphylococcus aureus*, *Vibrio vulnificus*, *Yersinia enterocolitica*, *Yersinia pseudotuberculosis*. Rozwój tych mikroorganizmów w żywności pakowanej uzależniony jest od wielu czynników takich jak pH, aktywność wody, obecność tlenu, a także w dużej mierze od czynników zewnętrznych związanych z warunkami magazynowania w tym temperatury, wilgotności względnej oraz czasu przechowywania [Comp Rev Food Sci Food Safety, 2003, 2, 139–163].

Należy mieć też na uwadze, że w żywności wraz z czasem przechowania dochodzi do utraty wartości odżywczych m.in. w wyniku zachodzących reakcji utleniania. Produkty utleniania wpływają na jakość produktów żywnościowych, zmieniając ich cechy sensoryczne oraz obniżając ich wartość odżywczą. Mogą także stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka [CHEMIK 2015, 69, 2, 89–94].

Obecne trendy i moda na żywność mało przetworzoną spowodowała gwałtowny rozwój nowych metod przedłużenia trwałości produktów spożywczych. Jedną z nich jest stosowanie opakowań aktywnych. Mają one na celu wydłużenie trwałości przechowywanej żywności poprzez zahamowanie rozwoju drobnoustrojów oraz spowolnienie reakcji chemicznych wpływających na jakość produktu np. reakcji utleniania.

Środek antymikrobiologiczny powinien migrować w okresie przechowywania bezpośrednio z materiału opakowania na powierzchnię przechowywanego produktu i/lub do atmosfery wewnątrz samego opakowania.

Wykazano bardzo korzystne działanie olejków pochodzenia naturalnego takich jak olejek rozmarynowy, cynamonowy, grejpfrutowy, tymiankowy, chrzanowy, jako środków hamujących rozwój bakterii, pleśni i grzybów.

Podczas wytłaczania lub formowania materiałów zawierających powyżej wymienione olejki należy starannie dobrać zakres temperatury przetwórstwa i energii mechanicznej, np. sił ścinających. Niewłaściwe dostosowanie parametrów przetwórstwa, może spowodować znaczną degradację środków aktywnych biologicznie przez co zmniejszone zostaje działanie wytworzonego materiału [Novel food packaging techniques. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2003, 50–70].

Znane są materiały o działaniu anty-mikrobiologicznym, oraz technologie wytwarzania opakowań aktywnych na bazie polimerów syntetycznych, które wymagają użycia cienkich warstw (filmów) substancji aktywnej na powierzchni folii polimerowej [Food and packaging materials—chemical interaction. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995, 201–210; Active food packaging. London: Blackie Academic & Professional., 1995, 143–172].

Według opisu EP1458495 znany jest materiał o działaniu antymikrobiologicznym, który zawiera naniesioną na jego powierzchnię, metodą rotograwitury, obojętną dyspersję polimerową zawierającą zeolity, które uwalniają jony metali.

Znane są rozwiązania, w których środek antymikrobiologiczny otrzymano z ekstraktów roślinnych takich jak np. cynamon, goździk, imbir, rozmaryn, oregano, koper, bazylika.

Według wynalazku EP2025620 materiał aktywny stanowi baza wykonana z papieru, tektury, korka lub drewna impregnowana parafiną lub emulsją parafinową, zawierająca pomiędzy 0,5–15% aktywnych ekstraktów roślinnych.

Podobne rozwiązanie przedstawiono w EP 1657181, w którym substancje aktywne nanoszono w postaci emulsji na materiał opakowaniowy z tworzywa sztucznego, metalu, papieru, tektury, folii aluminiowej, stali, aluminium, a następnie ją suszono. Substancje aktywne pochodzenia roślinnego w ilości od 0,1%–10% stosowane były samodzielnie lub jako mieszaniny.

W publikacji patentowej WO2004076680 przedstawiono środek antybakteryjny uzyskany z materiałów roślinnych. Środek ten może być наносzony bezpośrednio na produkty, ale również na materiały opakowaniowe.

Znane jest z patentu rozwiązanie US 4728540 A, w którym nadawanie specyficznych właściwości plastyfikowanemu PVC prowadzi się poprzez nanoszenie na jego powierzchnię mieszaniny substancji czynnej i plastyfikatora, a następnie pozostawienie do wchłonięcia do wnętrza materiału.

Istotą wynalazku jest tworzywo polimerowe o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym na bazie suspensyjnego poli(chlorku winylu) (PVC), zawierające od 0,2 do 30, korzystnie od 1 do 20 części wagowych na 100 części wagowych PVC, olejku kasjowego oraz od 0,1 do 70, korzystnie od 10 do 50 części wagowych na 100 części wagowych PVC, dowolnego znanego plastyfikatora PVC.

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym na bazie suspensyjnego poli(chlorku winylu) (PVC), zawierającego od 0,2 do 30, korzystnie od 1 do 20 części wagowych na 100 części wagowych PVC, olejku kasjowego, oraz od 0,1 do 70, korzystnie od 10 do 50 części wagowych na 100 części wagowych PVC, dowolnego znanego plastyfikatora PVC, przeznaczonego w szczególności do produkcji opakowań aktywnych.

Sposób otrzymywania tworzywa polimerowego o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym, według wynalazku w którym, do komory mieszalnika o temperaturze mieszania w zakresie od 85 do 115°C wprowadza się 100 części wagowych suspensyjnego PVC oraz od 1 do 4 części wagowych stabilizatora termicznego do stabilizacji termicznej PVC, następnie całość miesza się do czasu osiągnięcia przez mieszaninę temperatury co najmniej 80°C, a do powstałej mieszaniny PVC ze stabilizatorem termicznym dodaje się mieszaninę ciekłych składników, otrzymaną poprzez mechaniczne wymieszanie, w czasie 1 min w temperaturze 16–25°C, od 0,1 do 70 części wagowych plastyfikatora do plastyfikacji PVC, z od 0,2 do 30 części wagowych olejku kasjowego. Kolejno całość kompozycji miesza się przez czas od 5 do 15 minut do wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników i otrzymania suchej, jednorodnej, trwałej i niezaglomerowanej sypkiej mieszanki. Kolejno mieszaninę chłodzi się do temperatury 16–25°C i wyłacza znanymi sposobami, przy czym temperatura uplastyczniania i temperatura wyłaczania nie może przekroczyć 165°C.

Nieoczekiwanie okazało się, że olejek kasjowy wykazuje bardzo dobrą kompatybilność z ziarnami suspensyjnego poli(chlorku winylu), to znaczy w procesie produkcji suchych mieszanek (typu dry blends), znanymi sposobami, wchłania się w głąb ziaren tworząc jednorodną, trwałą i niezaglomerowaną sypką mieszaninę. Jest to szczególnie istotne, ponieważ mieszaninę taką można poddać przetwórstwu znanymi sposobami z pominięciem dodatkowych procesów technologicznych.

Przetworzona, znanymi sposobami, mieszanka według wynalazku, zawierająca olejek kasjowy, charakteryzuje się bardzo dobrą homogenicznością oraz brakiem widocznych oznak wypacania się olejku kasjowego oraz innych dodatków procesowych, stosowanych w przetwórstwie PVC, na powierzchnię otrzymanych wyrobów. Dodatkowo, obecność olejku kasjowego nie wpływa na zmniejszenie się stabilności termicznej PVC.

Nieoczekiwanie okazało się również, że olejek kasjowy ma działanie plastyfikujące wobec PVC. Wzrost jego udziału wpływa na zwiększenie elastyczności, zmniejszenie temperatury zeszklenia oraz wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu. Zmniejsza się również lepkość tworzywa w stanie uplastycznionym. Pozwala to na prowadzenie przetwórstwa w niższej temperaturze i przy niższych siłach ścinających, co jest niezwykle istotne ze względu na ograniczenie degradacji stosowanego środka aktywnego.

Materiał wytworzony według wynalazku charakteryzuje się znakomitymi właściwościami antymikrobiologicznymi i antyoksydacyjnymi. Środek aktywny – olejek kasjowy uwalniany jest w sposób powolny i równomierny, zarówno do powietrza, jak i środowiska wodnego w długim okresie użytkowania.

Tworzywo o właściwościach antymikrobiologicznych i antyoksydacyjnych, będące przedmiotem wynalazku, w porównaniu z innymi znanymi materiałami o działaniu antymikrobiologicznym charakteryzuje się łatwością wykonania. Wyeliminowane zostały dodatkowe skomplikowane procesy wytwarzania dyspersji, emulsji i roztworów środków aktywnych oraz późniejsze procesy ich nanoszenia na powierzchnię tworzywa polimerowego.

Dodatkowo nie są znane w literaturze materiały na bazie suspensyjnego poli(chlorku winylu) z olejkiem kasjowym.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1

Materiał, będący przedmiotem wynalazku, przygotowano w mieszalniku zetowym Brabendera w temperaturze 115°C i przy prędkości obrotowej rotorów 60 min⁻¹. Do komory mieszalnika wprowadzono 200 g suspensyjnego PVC (liczba K=60) oraz 8 g stabilizatora termicznego w postaci bis(2etyloheksylomerkaptooctan) di-n-oktylocyny. Następnie całość mieszano przez 5 minut. Do powstałej mieszaniny PVC ze stabilizatorem termicznym dodano wąskim strumieniem mieszaninę ciekłych składników, a mianowicie mieszaninę otrzymaną poprzez mechaniczne wymieszanie, w czasie 1 min w temperaturze 20°C, 100 g plastyfikatora w postaci epoksydowanego oleju sojowego z 10 g olejku kasjowego. Kolejną całość kompozycji mieszaniny mieszano przez ok. 5 minut, do czasu wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników, do otrzymania suchej, jednorodnej, trwałej i niezaglomerowanej sypkiej mieszanki. Kolejną mieszankę schłodzono do temperatury 20°C, a następnie wytłoczono za pomocą laboratoryjnej wyciarki jednoślismakowej, przez dyszę o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm, w temperaturze przetwórstwa odpowiednio: lej zasypowy – 18°C, I strefa – 60°C, II strefa – 130°C, III strefa – 150°C, głowica – 165°C. Otrzymaną wytłoczoną schłodzono i rozdrabniano za pomocą granulatora.

Otrzymano materiał o bardzo dobrej homogeniczności bez oznak wypacania się olejku kasjowego na powierzchnię materiału. Badania FTIR potwierdziły obecność olejku kasjowego w wytworzonym materiale bez oznak jego degradacji.

Przykład 2

Materiał, będący przedmiotem wynalazku, przygotowano w mieszalniku zetowym Brabendera w temperaturze 85°C i przy prędkości obrotowej rotorów 60 min⁻¹. Do komory mieszalnika wprowadzono 200 g suspensyjnego PVC (liczba K=60) oraz 8 g stabilizatora termicznego w postaci bis(2etyloheksylomerkaptooctan) di-n-oktylocyny. Następnie całość mieszano przez 5 min. Kolejną do mieszaniny PVC ze stabilizatorem termicznym dodano wąskim strumieniem przez ok. 1 min mieszaninę ciekłych składników, powstałą poprzez mechaniczne wymieszanie, w czasie 1 min w temperaturze 23°C, 20 g plastyfikatora w postaci tereftalan bis(2-etyloheksylu) z 40 g olejku kasjowego. Całość kompozycji mieszano przez 15 minut do czasu wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników, i otrzymania suchej, jednorodnej, trwałej i niezaglomerowanej sypkiej mieszanki. Następnie mieszankę ochłodzono do temperatury 23°C, a następnie wytłoczono za pomocą laboratoryjnej wyciarki jednoślismakowej, przez dyszę o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm, w temperaturze przetwórstwa odpowiednio: lej zasypowy – 18°C, I strefa – 60°C, II strefa – 130°C, III strefa – 150°C, głowica – 165°C. Tak otrzymaną wytłoczoną schłodzono i rozdrabniano za pomocą granulatora.

Otrzymano materiał o bardzo dobrej homogeniczności bez oznak wypacania się olejku kasjowego na powierzchnię materiału. Badania FTIR potwierdziły obecność olejku kasjowego w wytworzonym materiale bez oznak jego degradacji.

Przykład 3

Materiał otrzymany zgodnie z przykładem 1 sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej w temperaturze 160°C w czasie 5 min i pod ciśnieniem 30 bar na płytki o wymiarach 200 x 200 x 2 mm. Z płytek tych wycięto kształtki (typ 5A, PN-EN ISO 527-2) do oznaczenia właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, twardości metodą Shore'a A i badań mikrobiologicznych. Na wytworzonych płytkach wykonano badania migracji składników aktywnych do powietrza i wody. Migrację do powietrza oznaczono poprzez ubytek składnika aktywnego w materiale metodą FTIR. Właściwości antyoksydacyjne określono na podstawie zdolności do inhibicji rodników DPPH* przez substancje aktywne migrujące z materiału do wody. Przeprowadzono również badania właściwości reologicznych otrzymanych materiałów. Temperaturę zeszklenia wyznaczono metodą DMTA podczas trójpunktowego zginania. Określono czas stabilności termicznej metodą czerwieni Kongo w temperaturze 200°C.

Właściwości materiału przedstawiono w tabeli 1.

Dla porównania, w tabeli zestawiono wyniki badań plastyfikowanego PVC niezawierającego olejku kasjowego wytworzonego, zgodnie z tą samą metodyką.

Tabela 1. Właściwości materiału według przykładu 3 oraz PVC niezawierającego olejku kasjowego

Właściwość	Warunki badania	Wynik badania	
		Materiał wg przykładu 1	PVC niezawierający olejku kasjowego
moduł sprężystości	PN-EN ISO 527-1 1 mm/min	5,01 ± 0,165 MPa	11,5±0,585
maksymalne naprężenie	PN-EN ISO 527-1 50 mm/min	15,1 ± 0,384 MPa	17,7±0,522
odkształcenie nominalne przy zerwaniu	PN-EN ISO 527-1 50 mm/min	426 ±10,6 %	369,2±15,8
lepkość przy określonej szybkości ścinania	165°C, dysza 2 x 40 mm 15 s ⁻¹ 915 s ⁻¹	2669,9 Pa·s 162,7 Pa·s	4195,1 Pa·s 212,5 Pa·s
stabilność termiczna	metoda czerwieni Kongo	107 min	109 min
temperatura zeszklenia	DMTA 1 Hz, 3-punktowe zginanie	-35°C	-25°C
Zdolność do inhibicji rodnika DPPH* ekstraktów wodnych w porównaniu do próbki kontrolnej	Czas ekstrakcji 1 h 10 dni	29% 42%	- -
ubytek środka aktywnego w materiale do powietrza	FTIR 7 dni 30 dni	6,7 mg/g 9,3 mg/g	- -
Szerokość strefy zahamowania wzrostu bakterii	<i>Salmonella</i> Senftenberg <i>Listeria monocytogenes</i> <i>E. coli</i>	4 mm 5 mm 5 mm	0,5 mm 2 mm 1 mm

Przykład 4

Materiał otrzymany zgodnie z przykładem 2 przetworzono i zbadano zgodnie z metodyką opisaną w przykładzie 3. Dla porównania w tabeli zestawiono wyniki badań plastyfikowanego PVC niezawierającego olejku kasjowego wytworzonego w analogiczny sposób.

Właściwości materiału przedstawiono w tabeli 2.

Dla porównania, w tabeli zestawiono wyniki badań plastyfikowanego PVC niezawierającego olejku kasjowego wytworzonego, zgodnie z tą samą metodyką.

Tabela 2. Właściwości materiału według przykładu 4 oraz PVC niezawierającego olejku kasjowego

właściwość	warunki badania	Wynik badania	
		Materiał wg przykładu 2	PVC niezawierający olejku kasjowego
moduł sprężystości	PN-EN ISO 527-1 1 mm/min	6,31 ± 0,74 MPa	1250 ± 15,3 MPa
maksymalne naprężenie	PN-EN ISO 527-1 50 mm/min	11,6 ± 0,023 MPa	38,2 ± 0,23 MPa
odkształcenie nominalne przy zerwaniu	PN-EN ISO 527-1 50 mm/min	358 ± 23 %	25,8 ± 0,3 %
lepkość przy określonej szybkości ścinania	165°C, dysza 2 x 40 mm 15 s ⁻¹ 915 s ⁻¹	1813,5 Pa·s 179,6 Pa·s	8715,8 Pa·s 546,3 Pa·s
stabilność termiczna	metoda czerwieni Kongo	102 min	99 min
temperatura zeszklenia	DMTA 1 Hz, 3-punktowe zginanie	-26 °C	50 °C
Zdolność do inhibicji rodnika DPPH* ekstraktów wodnych w porównaniu do próbki kontrolnej	Czas ekstrakcji 1 h 10 dni	22% 47%	- -
ubytek środka aktywnego w materiale do powietrza	FTIR 7 dni 30 dni	7,9 mg/g 33,5 mg/g	- -
Szerokość strefy zahamowania wzrostu bakterii	<i>Salmonella</i> Senftenberg <i>Listeria monocytogenes</i> <i>E. coli</i>	4 mm 11 mm 4 mm	0,5 mm 2 mm 1 mm

Zastrzeżenia patentowe

1. Tworzywo polimerowe o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym na bazie suspensyjnego poli(chloroku winylu), **znamiennie tym**, że na 100 części wagowych PCV zawiera od 0,2 do 30 części wagowych olejku kasjowego oraz od 0,1 do 70 części wagowych plastyfikatora PVC.
2. Sposób otrzymywania tworzywa polimerowego o działaniu antymikrobiologicznym i antyoksydacyjnym, **znamienny tym**, że do mieszalnika o temperaturze 85–115°C, wprowadza się 100 części wagowych suspensyjnego PVC, oraz od 1 do 4 części wagowych stabilizatora termicznego, następnie całość miesza się do czasu osiągnięcia przez mieszaninę temperatury ≥ 80°C, a do powstałej mieszaniny PVC ze stabilizatorem termicznym dodaje się mieszaninę ciekłych składników, otrzymaną poprzez mechaniczne wymieszanie od 0,1 do 70 części wagowych plastyfikatora z od 0,2 do 30 części wagowych olejku kasjowego, a następnie całość kompozycji miesza się przez 5 do 15 minut, kolejno mieszaninę chłodzi się do temperatury 16–25°C i wytlacza znanymi sposobami, przy czym temperatura uplastyczniana i temperatura wytłaczania jest ≤ 165°C.