



(19) RU (11) 2 188 213 (13) С1
(51) МПК⁷ С 08 L 1/10, С 08 В 3/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001101128/04, 16.01.2001

(24) Дата начала действия патента: 16.01.2001

(46) Дата публикации: 27.08.2002

(56) Ссылки: RU 2146269 С1, 10.03.2000. SU 1659435 А1, 30.06.1991. SU 1728260 А1, 23.04.1992. JP 11-269304, 23.03.1998.

(98) Адрес для переписки:
109316, Москва, ул. Талалихина, 33, МГУПБ,
Проректору по научной части Е.И.Титову

(71) Заявитель:
Московский государственный университет
прикладной биотехнологии

(72) Изобретатель: Пешехонова А.Л.,
Самойлова Л.Г., Сдобникова О.А., Розанцев
Э.Г.

(73) Патентообладатель:
Московский государственный университет
прикладной биотехнологии

**(54) БАКТЕРИЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ
ТЕРМОФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению пластических масс на основе диацетата целлюлозы, модифицированного антимикробной добавкой, применяемых в производстве различных термоформованных изделий различного назначения.

Бактерицидная композиция для термоформованных изделий на основе сложных эфиров целлюлозы содержит

диацетат целлюлозы в количестве 100 мас.ч; пластификатор триацетин в количестве 35 мас.ч. В качестве антимикробной добавки содержит Юглон из группы нафтохинонов общей формулы $C_{10}H_6O_3$ в количестве 01.-10 мас. ч. Изобретение позволяет создать изделие, обладающее антимикробной активностью по отношению к патогенной микрофлоре. 3 табл.

R
U
2
1
8
8
2
1
3
C
1

R
U
?
1
8
8
2
1
3
C
1



(19) RU (11) 2 188 213 (13) C1
(51) Int. Cl. 7 C 08 L 1/10, C 08 B 3/00

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001101128/04, 16.01.2001

(24) Effective date for property rights: 16.01.2001

(46) Date of publication: 27.08.2002

(98) Mail address:

109316, Moskva, ul. Talalikhina, 33, MGUPB,
Prorektoru po nauchnoj chasti E.I.Titovu

(71) Applicant:
Moskovskij gosudarstvennyj universitet
prikladnoj biotekhnologii

(72) Inventor: Peshekhonova A.L.,
Samojlova L.G., Sdobnikova O.A., Rozantsev
Eh.G.

(73) Proprietor:
Moskovskij gosudarstvennyj universitet
prikladnoj biotekhnologii

(54) BACTERICIDAL COMPOSITION BASED ON CELLULOSE ESTERS FOR THERMOFORMED ARTICLE
CONTACTING WITH FOODSTUFFS

(57) Abstract:

FIELD: plastics, antibacterial agents.
SUBSTANCE: invention relates to production of plastics based on cellulose diacetate modified by an antibacterial addition and used in production of different thermoformed articles of different designation. The bactericidal composition for thermoformed articles based on cellulose esters comprises 100 mass p.p. of cellulose diacetate and 35

mass. p.p. of triacetin as a plasticizing agent. The composition has Juglon from the group of naphthoquinones of the general formula $C_{10}H_6O_3$ as an antibacterial addition taken in the amount 0.1-10 mass p.p. Invention ensures to develop an article exhibiting an antibacterial activity with respect to pathogenic microflora. EFFECT: valuable antibacterial properties of composition. 1 cl, 2 tbl, 1 ex

R U
2 1 8 8 2 1 3
C 1

R U
? 1 8 8 2 1 3
C 1

RU ? 1 8 2 1 3 C1

Предлагаемое изобретение относится к получению пластических масс, в частности эфироцеллюлозных пластиков (этролов), применяемых в производстве тароупаковочных материалов, обладающих антимикробной активностью, а том числе экструзионных пленок, рулонных материалов, потребительской тары (литьевой, термоформованной, экструзионно-раздувной) и других изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, лекарственными препаратами.

В связи с ухудшением экологической ситуации в последнее десятилетие возникла проблема защиты пищевых продуктов от микробиальной обсемененности. Одним из возможных путей решения этой проблемы - создание упаковочных материалов, обладающих бактериостатическими или бактерицидными свойствами. Придавать указанные свойства полимерным материалам возможно путем введения в композицию специальных биоцидных добавок.

Известны композиции для пластических масс на основе сложных эфиров целлюлозы, допущенных для контакта с пищевыми продуктами органами здравоохранения (А.С. 1728260 А1, С 08 1/12, опубл. 23.04.92, БИ 15; А.С. 1659435 А1, С 08 1/12, опуб. 30.06.91, БИ 24; Тароупаковочные материалы на основе пищевых этролов. Вып. 11, М., 1995 г. "АгроНИИТЭИПП"). Эти композиции содержат в своем составе пластификаторы, красители и другие технологические добавки. Этролы, обладая определенным комплексом свойств (технологических, эксплуатационных), используются для переработки прогрессивными методами в потребительскую тару различных типоразмеров.

Существуют публикации о создании материалов, содержащих в матрице полимера различные добавки, способные к уничтожению микробов (Андреева М.А. и др. Применение отечественных мембранных фильтров для стерилизации сыворотки. Биотехнология - 1990, 4, с. 46-48; Миронова С.Н. и др. Противогрибная активность некоторых пищевых консервантов, Вестн АН БССР, Сер. Н-1990, 3, с. 112-114).

Введение в матрицу полимера добавок, обладающих антимикробной активностью, способствует получению упаковочных материалов и потребительской тары, позволяющих исключать введение консервантов в упаковываемый пищевой продукт с высокой степенью контаминации.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является композиция на основе сложного эфира целлюлозы, пластифицированного смесью триацетина (ТА) и различных по химической природе олигоэфиров на основе дикарбоновых кислот.

Композиция содержит в своем составе сложный эфир целлюлозы - диацетат (ДАЦ) или ацетопропионат (АПЦ) целлюлозы в количестве - 100, пластификатор - 15-35, стеарат кальция - 0,3, ультрамарин - 0,008 мас. ч. Для матирования этролов в композицию вводится двуокись титана в количестве 3 мас. ч. В качестве пластификатора используется смесь триацетина с дигидроизопропиловым эфиром полиэтиленгликольадипинатсебацинатом или

полиэтиленгликольадипината (ППА-4) в соотношениях 2,5-350 (А. С. 1659435). (Технологический регламент технологических процессов изготовления ацетатцеллюлозного этрола Котовского завода "Пластмасс". Технические условия ТУ 6-05-221-938-87 "Этрол марки АЦЭ-35Г". Технические условия ТУ 07510508.88-94 "Этрол пищевой". Прототип).

Однако такие композиции и изделия из них не обладают антимикробным действием по отношению к контактирующему пищевому продукту.

Задача изобретения - создание термоформуемой композиции на основе пластифицированного сложного эфира целлюлозы, изделия из которой обладают антимикробной активностью по отношению к патогенной микрофлоре.

Это достигается введением в состав композиции малых количеств антимикробной добавки (консерванта), допущенной для контакта с пищевыми продуктами.

Выбор биоцида (консерванта) и оптимальных соотношений полимера (ДАЦ), пластификатора (ТА) обусловлен следующим: согласно изобретению в качестве антимикробной добавки используется юглон в таких количествах, чтобы обеспечить необходимую концентрацию на поверхности упаковываемого продукта, наиболее подверженной микробиальному обсеменению.

Иммобилизация на полимерной матрице обеспечивает пролонгирование ее действия, исключает введение консерванта непосредственно в пищевой продукт за счет обеспечения максимальной его концентрации на наиболее подверженной микробиальному обсеменению внешней поверхности продукта.

В качестве органической добавки, выполняющей роль биоцида, использован Юглон - природное соединение из группы нафтохинонов, который содержится в виде глюкозидов в листьях (около 1%), коре, кожуре орехов (около 2%), цветках и цветочных почках грецкого ореха (до 8%) и др. видов растений рода Juglans ($C_{10}H_6O_3$)

(Технические условия "Консервант "Юглон" ТУ 6-13264918-1-92). По физико-химическим показателям юглон должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

Юглон обладает антимикробным действием и К-витаминной активностью, оказывает выраженный консервирующий эффект в безалкогольных напитках, а также некоторых продуктах переработки плодов и ягод, позволяя увеличить сроки хранения напитков и плодово-ягодных консервов до 6-8 месяцев. Антимикробное (бактерицидное и бактериостатическое) действие юглона проявляется активнее в отношении дрожжей, бактерий.

Юглон по данным широких медико-биологических исследований является безвредным для здоровья человека в концентрациях, в сто раз превышающих применяемые консерванты.

С привлечением современных инструментальных методов (реологического, физико-механического, диффузионного и др.) установлено, что в этрольных композициях юглон играет роль не только биоцида, но и термостабилизатора и красителя. В связи с этим отпадает необходимость использования

R U ? 1 8 2 1 3 C 1

термостабилизатора - стеарата кальция и отбеливателей ультрамарина, лимонной кислоты в композициях, принятых в качестве аналога.

Таким образом, материалы, полученные из модифицированных юглоном этрольных композиций, имеют лучшие реологические показатели, высокие прочностные и деформационные свойства, санитарно-химические показатели. Материалу присущее новое свойство - антимикробная активность.

Использование юглона в малых до 1% концентрациях в композициях наиболее выгодно (по сравнению с другими антимикробными добавками), т.к. он одновременно является биоцидом, красителем и модификатором.

Предлагаемое изобретение осуществляется следующим образом.

Пример 1. 100 мас. ч. диацетата целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты 56,4% смешивают в скоростном турбосмесителе с 0,1 мас. ч. юглона (время смешения сухих компонентов - 8 минут) при температуре до 70°C с 35 мас. ч. пластификатора триацетина (время смешения - 12 минут).

Полученную смесь гомогенизируют в экструдере при температуре расплава на выходе из головки экструдера 160°C. Полученные жгуты охлаждают и разрезают на гранулы, из которых на экструдере со щелевой головкой формуют образцы для испытаний в виде ленты шириной 10-15 см, толщиной 0,04 см. Температура формования ленты по зонам экструдера: 1 - 180°C, 2 - 150 °C.

Пример 2. Осуществляется по примеру 1, при этом количество биоцида (юглона) разно 0,5 мас. ч.

Пример 3. Осуществляется по примеру 1, при этом количество юглона равно 1 мас. ч.

В качестве исходных компонентов согласно изобретению используют:

- диацетат целлюлозы для этрола,
- триацетат глицерина (триацетин),
- юглон.

В таблице 2 приведены методы определения свойств, обеспечивающих цель

изобретения.

Как видно из приведенных данных, модифицированные юглоном этрольные композиции обладают более низким значением эффективной вязкости, при этом на 20°C снижается температура переработки, чем у прототипа.

Изделие из этрола, модифицированного юглоном, обладают высокой антимикробной активностью (бактерицидными и бактериостатическими свойствами) по отношению к патогенной микрофлоре, плесеням, дрожжам.

Таким образом, использование предлагаемых материалов на основе диацетата целлюлозы, применяемых в производстве тароупаковочных материалов, обладающих антимикробной активностью по сравнению с традиционной пищевой маркой этрола (прототип), обеспечивает следующие преимущества:

- получаются пластины, обладающие антимикробной активностью, изделия из которых могут эксплуатироваться в контакте с пищевыми продуктами, подверженными высокой степени контаминации, а также для упаковки лекарственных препаратов и медицинских изделий;

- понижается энергоемкость процесса за счет понижения вязкости перерабатываемого материала и температуры переработки расплава в изделия;

- упрощается технологический процесс приготовления композиции за счет исключения применяемых в прототипе технологических добавок (стабилизатор - стеарат кальция, отбеливатель - ультрамарин, краситель - двуокись титана).

Формула изобретения:

Бактерицидная композиция для термоформованных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, на основе сложных эфиров целлюлозы, содержащая диацетат целлюлозы в количестве 100 мас.ч., пластификатор триацетин в количестве 35 мас. ч., отличающаяся тем, что композиция содержит в качестве антимикробной добавки Юглон из группы нафтохинонов общей формулы $C_{10}H_6O_3$ в количестве 0,1-10 мас.ч.

45

50

55

60

-4-

Таблица 1

Наименование показателей	Норма
1. Внешний вид	Мелкие кристаллы или порошок от оранжевого до красно-коричневого цвета
2. Массовая доля основного вещества, % не менее	95,0
3. Хроматографическая чистота, Rf юглона	0,7-0,8
Наличие примесей	отсутствие или наличие следов примесей с Rf меньше Rf юглона

Таблица 2

Наименование показателей	Методы испытаний
1. Показатель текучести расплава композиций (ПТР) при 180°C, г/10 мин	ГОСТ 11645-73
2. Эффективная вязкость расплава композиции при 180°C (η), Па \cdot С	ГОСТ 11645-73
3. Температура переработки материала, °С	ГОСТ 11645-73
4. Относительная миграция низкомолекулярных веществ из этрольного образца в модельную среду, пищевой продукт	ГОСТ 12020-72
5. Метод испытаний на микробиологическую устойчивость	ГОСТ 9.053-75

RU 2188213 C1

RU 2188213 C1

Таблица 3
Состав и свойства композиции

Пример	Состав композиции					Свойства композиций		
	Полимер Диацетат целлюлозы	Пластификатор Триацетин	Модификатор Юглон	Стабилизатор Стеарат каль- ция	Отбеливатель Ультрамарин	Температура переработки, °С	Показатель текучести расплава	Бактерицидная активность
Прототип	100	35	-	0,3	0,008	190-210	2	Обсемененность 10 см поверхности 1,30 ед.
Пример 1	100	35	0,1	-	-	180	2,6	Подавляет рост дрожжей, плесе- ней и патогенной микрофлоры
Пример 2	100	35	0,5	-	-	160	4,4	-
Пример 3	100	35	1,0	-	-	160	7,1	-