

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235282**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421679**

(22) Data zgłoszenia: **23.05.2017**

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 3/08 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

(54) **Hydrożelowa folia biodegradowalna i sposób otrzymywania hydrożelowej folii biodegradowalnej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.12.2018 BUP 25/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

KATARZYNA WILPISZEWSKA, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235282 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hydrożelowa folia biodegradowalna na bazie polisacharydów i sposób otrzymywania hydrożelowej folii biodegradowalnej na bazie polisacharydów.

Skrobia jest polimerem naturalnym stanowiącym materiał zapasowy roślin, wytwarzany w procesie asymilacji dwutlenku węgla z powietrza (proces fotosyntezy) przy udziale chlorofilu. Wykorzystywana jest przede wszystkim w przemyśle spożywczym, ale również jako matryca, spoiwo, napęniacz w przemysłach: farmaceutycznym, kosmetycznym i papierniczym.

W wyniku reakcji karboksymetylowania (eteryfikacji) skrobi alkalicznej (kwasem monochlorooctowym lub solą sodową kwasu monochlorooctowego) otrzymuje się karboksymetyloskrobię (CMS) – biodegradowalną pochodną skrobi zawierającą w strukturze anionowe grupy karboksymetylowe. CMS jest wykorzystywana między innymi w przemyśle: spożywczym, papierniczym, włókienniczym, farmaceutycznym oraz kosmetycznym; jako: środek dyspergujący, spoiwo, sorbent, zagęstnik. Duże znaczenie ma stosunkowo niski koszt produkcji CMS.

W literaturze patentowej znajdują się liczne przykłady na otrzymywanie folii na bazie skrobi.

W chińskim opisie patentowym CN105885109 przedstawiono otrzymywanie jadalnych folii na bazie skrobi, skrobi rozpuszczalnej, sacharozy, ksylitolu, kwasu cytrynowego oraz pektyny. W opisie CN104530489 przedstawiono natomiast otrzymywanie filmów rozpuszczalnych w wodzie otrzymanych ze skrobi rozpuszczalnej oraz materiału pomocniczego rozpuszczalnego w wodzie. Folia taka znaleźć zastosowanie mogłaby jako substancja otoczkująca leki. Otrzymywanie jadalnej opakowaniowej folii skrobiowej o właściwościach antybakteryjnych opisano w CN104448399. Materiał uzyskano ze skrobi ziemniaczanej, do której dodano środek zagęszczający, konserwanty żywności i antyutleniacze. Inny układ opisano w opisie CN104804224, gdzie przedstawiono otrzymywanie transparentnych folii jadalnych stosując skrobię rozpuszczalną i skrobię wstępnie żelowaną.

Otrzymywanie biodegradowalnej folii wieloskładnikowej przedstawiono w chińskim opisie CN105001461. Wykorzystano skrobię kukurydzianą (90–100 części), antyutleniacz (1–5 części), absorbent światła UV (1–5 części), plastifikator (3–8 części), stabilizator termiczny (1–5 części), monogliceryd kwasu laurynowego (15–25 części), hydrotalcyt (15–20 części), olejek cedrowy (3–8 części), poliwęglan (15–25 części), metakrylan metylu (10–15 części), sadzę (1–5 części), oraz nadsiarczan amonu (20–30 części). Uzyskany materiał wykazywał dobrą biodegradowalność i mógł zostać otrzymywany z zastosowaniem tradycyjnych technik przetwórczych.

Karboksymetylowe pochodne polisacharydów mogą być stosowane jako dodatki do folii lub jako materiał podstawowy do ich otrzymywania. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu karboksymetylocelulozę (CMC), ale również chitozan.

W patencie EP0729709 przedstawiono otrzymywanie i metodę stosowania jadalnej powłoki nakładanej na mięso kurczaka mające po upieczeniu symulować wyglądem i teksturą prawdziwą skórę kurczaka. Folie składały się z 25–50 części maltodekstryny, 6–20 części skrobi o wysokiej zawartości amylozy, 0,5–4 części CMC (stopień podstawienia wynosił co najmniej 0,7), 5–15 części sproszkowanego tłuszczu i 6–20 części wstępnie żelowanej skrobi.

W amerykańskim patencie US2009/0035426 opisano użycie mieszaniny CMC o wysokim i niskim ciężarze cząsteczkowym (stopień podstawienia w zakresie 0,5–1) do wytwarzania jadalnych folii do opakowania żywności również wzbogaconych środkiem smakowym. Folie składały się w 37–80% z CMC, 15–45% z jadalnego plastifikatora (np. gliceryna), 0,2–3% jadalnego środka powierzchniowo czynnego (lecytyna słonecznikowa) i 2–15% środka zagęszczającego (skrobi modyfikowanej: dekstryny, maltodekstryny). Dodatkowo stosowano odpieniacz oraz reduktor lepkości. Folie o grubości 50 µm otrzymywano stosując aplikator ręczny – stalową płytkę ogrzaną do 90°C pokrywano roztworem filmotwórczym i pozostawiano do wyschnięcia.

W chińskim opisie patentowym CN102153783 przedstawiono otrzymywanie metodą odlewania jadalnych filmów opakowaniowych bazujących na pochodnych polisacharydowych: karboksymetylowych pozostałościach ziemniaczanych, CMC, alginianie sodu i karagenianie. W innym chińskim opisie patentowym CN1481907 przedstawiono metodę otrzymywania folii z CMC i karboksymetylochitozanu sieciowanej jonami wapnia lub glinu albo żelaza, do zastosowań medycznych.

Z polskiego opisu patentowego PL 225779 znany jest otrzymywanie biodegradowalnej folii na bazie pochodnych polisacharydowych, wykorzystujący proces sieciowania w obecności plastifikatora, który charakteryzuje się tym, że sieciowaniu wielokarboksylowym środkiem sieciującym poddaje się mieszaninę zawierającą karboksymetyloskrobię i karboksymetylocelulozę w roztworze wodnym, przy

czym zawartość karboksymetyloskrobi w mieszaninie wynosi 10–90% wagowych, a zawartość skrobi w mieszaninie wynosi od 10 do 90% wagowych. Z polskiego opisu patentowego PL223898 znany jest sposób otrzymywania hydrofilowej folii biodegradowalnej polegający na tym, że karboksymetyloskrobię poddaje się sieciowaniu w roztworze wodnym wielokarboksylovym kwasem w ilości od 15 do 70 części wagowych na 100 części wagowych suchej karboksymetyloskrobi, przy czym proces prowadzi się w temperaturze od 50°C do 100°C, w czasie od 9 godzin do 48 godzin, w obecności plastyfikatora wielowodorotlenowego w ilości 40–60% wagowych, zaś biodegradowalną folię otrzymuje się metodą wylewania.

W literaturze patentowej brak doniesień na temat filmów otrzymywanych z mieszaniny skrobi i karboksymetyloskrobi.

Hydrożelowa folia biodegradowalna na bazie polisacharydów, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że stanowi produkt sieciowania wielokarboksylovym kwasem organicznym mieszaniny polisacharydowej zawierającej skrobię i karboksymetyloskrobię, przy czym zawartość karboksymetyloskrobi w mieszaninie polisacharydowej wynosi 10–60% wagowych. Ilość wielokarboksylovego kwasu organicznego wynosi od 15 do 70 części wagowych na 100 części wagowych suchej mieszaniny polisacharydów. Karboksymetyloskrobia ma stopień odstawienia od 0,15 do 0,90. Wielokarboksylovym kwas organiczny stanowi kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas adypinowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy.

Sposób otrzymywania hydrożelowej folii biodegradowalnej na bazie polisacharydów, według wynalazku, wykorzystujący proces sieciowania wielokarboksylovym kwasem organicznym, w obecności plastyfikatora, charakteryzuje się tym, że mieszaninę polisacharydową zawierającą skrobię i karboksymetyloskrobię w roztworze wodnym poddaje się sieciowaniu wielokarboksylovym kwasem organicznym, przy czym zawartość karboksymetyloskrobi w mieszaninie polisacharydowej wynosi 10–60% wagowych, zaś wielokarboksylovym kwas organiczny stosuje się w ilości od 15 do 70 części wagowych na 100 części wagowych suchej mieszaniny polisacharydów. Stosuje się karboksymetyloskrobię o stopniu podstawienia od 0,15 do 0,90. Jako wielokarboksylovym kwas organiczny stosuje się kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas adypinowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy.

Folie otrzymane sposobem według wynalazku cechują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, są hydrofilowe, biodegradowalne oraz nietoksyczne. Mogą znaleźć zastosowanie, np. w rolnictwie (agromembrany), medycynie, jako nośniki leków, do enkapsulowania nawozów (substancja otoczkująca pozwalająca na kontrolowane uwalnianie związków aktywnych), substancji chwasto-, bakterio- i grzybobójczych oraz pokrewnych.

Wynalazek przedstawiony jest w przykładach wykonania, w których przedstawiono skład ilościowy, warunki otrzymywania oraz właściwości mechaniczne.

Przykład 1

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 0,5 g CMS (DS = 0,9) oraz 1,25 g kwasu cytrynowego. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 50 g wody destylowanej, 1,50 g gliceryny i 4,50 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę wstawiono do suszarki na 30 godzin w temperaturze 60°C, a następnie suszono przez 1 godzinę w temperaturze 90°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 2

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 1,00 g CMS (DS = 0,15) oraz 3,83 g kwasu adypinowego. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 50 g wody destylowanej, 1,91 g gliceryny i 4,00 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę wstawiono do suszarki na 30 godzin w temperaturze 60°C, a następnie suszono przez 1 godzinę w temperaturze 90°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 3

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 1,50 g CMS (DS = 0,3) oraz 0,83 g kwasu cytrynowego. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 50 g wody destylowanej, 1,50 g gliceryny i 3,50 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę wstawiono do suszarki na 9 godzin w temperaturze 90°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 4

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 2,00 g CMS (DS = 0,6) oraz 2 g kwasu cytrynowego. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 200 g wody destylowanej, 1,50 g gliceryny i 3,00 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę wstawiono do suszarki na 9 godzin w temperaturze 90°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 5

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 2,0 g CMS (DS = 0,8) oraz 2 g kwasu maleinowego. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 200 g wody destylowanej, 1,50 g gliceryny i 3,00 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę wstawiono do suszarki na 48 godzin w temperaturze 60°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 6

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 2,5 g CMS (DS = 0,3) oraz 0,75 g kwasu fumarowego*. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 200 g wody destylowanej, 1,91 g gliceryny i 2,50 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę zostawiono na powietrzu w temperaturze pokojowej na 7 dni. Otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 7

Przygotowano wodny roztwór CMS odmierzając 50 g wody destylowanej, do której wprowadzono 3 g CMS (DS = 0,6) oraz 1,56 g kwasu fumarowego. Układ mieszano przez 30 minut, całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu. Równolegle do zlewki wprowadzono 200 g wody destylowanej, 1,91 g gliceryny i 2,00 g skrobi. Układ mieszano w łaźni wodnej utrzymując temperaturę 90°C aż do całkowitego rozklejenia skrobi i uzyskania homogenicznego roztworu. Po czym do roztworu rozklejonej skrobi wiano na ciepło wcześniej przygotowany wodny roztwór CMS. Całość mieszano do uzyskania homogenicznego układu, który wylano do formy z PTFE. Formę wstawiono do suszarki na 9 godzin w temperaturze 60°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdjęto z formy. Wyniki badań wytrzymałościowych uzyskanej folii przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Przykład	Maksymalne obciążenie [N]	Napężenie przy maksymalnym obciążeniu [kPa]	Wydłużenie przy maksymalnym obciążeniu [%]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Moduł elastyczności [MPa]
1	2,4	1161	42	43	24
2	2,1	297	21	18	22
3	2,8	843	54	56	19
4	1,4	315	43	48	18
5	2,6	565	87	88	14
6	1,9	368	69	79	15
7	2,3	450	81	97	14

Zastrzeżenia patentowe

1. Hydrożelowa folia biodegradowalna na bazie polisacharydów, **znamienna tym**, że stanowi produkt sieciowania wielokarboksylowym kwasem organicznym mieszaniny polisacharydowej zawierającej skrobię i karboksymetyloskrobię, przy czym zawartość karboksymetyloskrobi w mieszaninie polisacharydowej wynosi 10–60% wagowych, zaś ilość wielokarboksylowego kwasu organicznego wynosi od 15 do 70 części wagowych na 100 części wagowych suchej mieszaniny polisacharydów.
2. Hydrożelowa folia biodegradowalna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że karboksymetyloskrobia ma stopień podstawienia od 0,15 do 0,90.
3. Hydrożelowa folia biodegradowalna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że wielokarboksylowy kwas organiczny stanowi kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas adypinowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy.
4. Sposób otrzymywania hydrożelowej folii biodegradowalnej na bazie polisacharydów, wykorzystujący proces sieciowania wielokarboksylowym kwasem organicznym, w obecności plastifikatora, **znamienny tym**, że mieszaninę polisacharydową zawierającą skrobię i karboksymetyloskrobię w roztworze wodnym poddaje się sieciowaniu wielokarboksylowym kwasem organicznym, przy czym zawartość karboksymetyloskrobi w mieszaninie polisacharydowej wynosi 10–60% wagowych, zaś wielokarboksylowy kwas organiczny stosuje się w ilości od 15 do 70 części wagowych na 100 części wagowych suchej mieszaniny polisacharydów.
5. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się karboksymetyloskrobię o stopniu podstawienia od 0,15 do 0,90.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako wielokarboksylowy kwas organiczny stosuje się kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas adypinowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy.