(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 245609 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441734**
(22) Data zgłoszenia: **2022.07.14**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.15 BUP 03/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.02 WUP 36/2024**

(51) MKP:
C09J 189/06 *(2006.01)*
C09H 1/04 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MIROSŁAWA PROCHOŃ, Łódź, PL
SZYMON SZCZEPANIK, Łódź, PL
OLEKSANDRA DZEIKALA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:
Sposób wytwarzania biodegradowalnego, biomimetycznego oraz biokompatybilnego kleju naturalnego, z surowca odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej

PL 245609 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oraz skład biodegradowalnego, biomimetycznego oraz biokompatybilnego kleju naturalnego, z surowca odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, przeznaczonego na materiał adhezyjny wykorzystywany w przemyśle: kuśnierskim; drzewnym; budowlanym lub medycznym.

Kleje wykorzystuje się do połączenia dwóch różnych lub tych samych powierzchni.

W tym celu klej musi całkowicie wypełnić szczelinę między nimi, a sam w sobie musi być na tyle mocny, aby jego struktura nie uległa zniszczeniu w normalnych warunkach pracy złącza klejowego. Oznacza to, że musi być nie tylko silna adhezja do powierzchni, lecz także mocna kohezja. Aby można było wykonać wiązanie klejowe, należy spełnić szereg kluczowych kryteriów. Kleje są na ogół stosowane jako ciecze, które następnie zastygają lub sieciują, gdy tracą swój nośnik lub rozpuszczalnik lub gdy ostygną. Głównym wyjątkiem jest klej przylepcowy, najczęściej spotykany jako taśma do zamykania opakowań lub jako etykieta przylepcowa. Zachowuje się inaczej, ponieważ warstwa kleju musi pozostać „płynna", dopóki taśma lub etykieta nie zostanie nałożona na wymaganą powierzchnię. Z klejami związanych jest wiele różnych teorii adhezji, które mówią o mechanizmach wiązania. Należy zauważyć, że w jednym przypadku może występować więcej niż jeden mechanizm. Głównymi mechanizmami adhezji charakteryzującymi kleje są mechanizmy mechaniczne, chemiczne i dyfuzyjne (książka *Handbook of Adhesives and Sealants,* 2nd edn, McGraw-Hill 2007).

Adhezja mechaniczna polega na przedostaniu się kleju do warstw i porów w obu sklejanych materiałach w momencie, gdy materiał adhezyjny jest w postaci płynnej. Po przedostaniu się i zastygnięciu kleju w porach i/lub warstwach materiałów występuje efekt blokady zatrzymujący obie powierzchnie w miejscu. Kleje wykorzystujące mechanizm adhezyjny będą widoczne pomiędzy sklejanymi powierzchniami.

Adhezja chemiczna (specyficzna) charakteryzuje się wykorzystaniem sił van der Waals'a tłumacząc tym połączenia powierzchni jednorodnych i nieporowatych (metal, szkło, polimery). Z reguły, im większe cząsteczki lub masa molekularna, tym silniejsze są oddziaływania sił van der Waals'a, dlatego też kleje powinny być nakładane równomiernie, aby wykorzystać jak najlepiej oddziaływania pomiędzy powierzchniami i materiałem adhezyjnym.

Adhezja dyfuzyjna charakteryzuje się połączeniem materiałów, które są rozpuszczalne w tym samym rozpuszczalniku lub między sobą. Przy wykorzystaniu tego mechanizmu, w przeciwieństwie do pozostałych dwóch, nie jest wytwarzana dodatkowa warstwa pomiędzy łączonymi materiałami, dzięki czemu unika się możliwości powstawania sił wewnętrznych działających na oddzielny materiał. Dyfuzja powoduje zmieszanie się obu materiałów z silnymi wiązaniami chemicznymi (książka *Adhesion and Adhesives Technology,* 2nd edn, Hanser, Munich 2002).

W czasopiśmie *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2011, 49, 11, 757–771 opisane są kleje naturalne wytwarzane przez podwodne organizmy. Kleje te wykazują wyjątkowo wyspecjalizowane adaptacje, a także wspólne cechy adhezji do rodzimych zwilżonych powierzchni. Kleje te, w wyniku ewolucji organizmów podwodnych, wytwarzane są przez nie w różnych formach i o różnych funkcjach, w zależności od potrzeb danego organizmu, dlatego też kleje te różnią się od siebie. Począwszy od zorganizowanej struktury warstwowej klejów wytwarzanych w pewnych kształtach, skończywszy na klejach wydalanych przez organizm czy wydzielanych w formie lepkich włókien. Wspólne cechy fizyczne i chemiczne obejmują przede wszystkim minimalne przygotowanie powierzchni rodzimych, „pasywowanych" poprzez spontaniczną adsorpcję jonów, materii organicznej i biofilmów, oprócz tego makromolekularne składniki kleju muszą konkurencyjnie wypierać „zanieczyszczające" jony lub tworzyć trójskładnikowe kompleksy. Zauważalną cechą wspólną tych klejów jest to, że białka adhezyjne są poliamfolitami o składzie aminokwasowym. Kleje te są dostarczane na powierzchnię w postaci silnie stężonych roztworów polielektrolitów i/lub zawiesin koloidalnych.

Woda na powierzchni nie stanowi znaczącej przeszkody dla adhezji klejów. Wydalane kleje wiążą i/lub twardnieją, w niektórych przypadkach w odpowiedzi na zmianę: pH, ilości lub składu jonów lub potencjału redoks na zewnątrz w stosunku do środowiska wewnętrznego. Dalsze badania mogą ulepszyć projekty i poszerzyć użyteczność klejów biomimetycznych. (*czasopisma MRS Online Proceedings Library* 1992 292, 25–34 i *Biochimie* 1998 80, 1, 19–31).

Kleje pochodzenia naturalnego nie są produkowane jedynie przez organizmy żywe dla swoich potrzeb. Człowiek od lat wykorzystuje substraty pochodzenia naturalnego, takie jak skrobia, kazeina,

białka odzwierzęce czy lateks do wytworzenia materiałów charakteryzujących się wysoką adhezją (czasopismo *Fundamentals, Materials and Processes* 2012 381–394).

Skrobia jest złożonym polisacharydem, który naturalnie występuje w materii roślinnej (kukurydzianej, pszenicznej, ziemniaczanej). Skład i wielkości cząstek skrobi mogą się różnić w zależności od źródła i metod przetwórczych. Granulki skrobi w temperaturze żelowania (50–70°C) i odpowiednich warunkach pH, pękają, dając gęstą zawiesinę koloidalną, która posiada właściwości adhezyjne.

Kazeina jest białkiem obecnym w mleku i rozpuszczalnym w wodzie w alkalicznym pH. Kleje kazeinowe wykorzystują więcej mechanizmów adhezyjnych, przez co mają zwiększoną przyczepność i tym samym są trudniejsze w aplikacji. Ich zaletą jest to, że są w stanie absorbować znaczne ilości wody bez znaczącej zmiany lepkości, dzięki czemu nadają się do szybkiego etykietowania w zimnych lub mokrych warunkach.

Kleje pochodzenia zwierzęcego są klejami białkowymi, otrzymywanymi z kości, skóry lub krwi, a wiele starożytnych artefaktów znajdujących się w muzeach świadczy o ich długowieczności i użytkowaniu przez wiele lat. Mają postać stałą w temperaturze pokojowej i są rozpuszczalne w wodzie. Początkowo adhezja zwiększa się, gdy temperatura spada poniżej punktu żelowania (około 25°C), a następnie przez odparowanie wody następuje zatężenie i sieciowanie kleju, w wyniku czego następuje związanie dwóch powierzchni. Dzięki tym właściwościom mogą być nakładane na powierzchnię za pomocą wałków, ostrzy czy poprzez natryskiwanie (wydawnictwo *Industrial Packaging Adhesives (ed. K. Booth*) 1990 oraz czasopismo *Progress in Organic Coatings*. 1993 23, 23).

Znany jest enzymatyczny sposób inkubacji skóry wieprzowej w wyniku działania na skórę wodnym roztworem enzymu proteolitycznego o stężeniu 0,44% – 1,0% $\left[\frac{w}{v}\right]$ temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin, w którym stosuje się 0,0033 części wagowej enzymu proteolitycznego na 1 część wagową skóry wieprzowej [czasopisma: *Marine Drugs*, 2021, 19(4), 222, *Biochimica et Biophysica Acta* (*BBA)--Protein-Structure*,1971, 251(1), 100–108, *A review. Food hydrocolloids*, 2017, 63, 85–96].

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzaniu biodegradowalnego, biomimetycznego oraz biokompatybilnego kleju naturalnego z surowców odpadowych przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, znajdującego zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, medycznym i budowlanym.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego, biomimetycznego oraz biokompatybilnego kleju naturalnego z surowca odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, z wykorzystaniem enzymatycznego sposobu inkubacji skóry wieprzowej w wyniku działania na skórę wodnym roztworem enzymu proteolitycznego o stężeniu 0,44% –1,0% $\left[\frac{w}{v}\right]$ w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin, w którym stosuje się 0,0033 części wagowej enzymu proteolitycznego na 1 część wagową skóry wieprzowej, **według wynalazku** polega na tym, że sporządza się roztwór kazeiny w 0,5M wodnym roztworze wodorotlenku sodu o pH 7–8 stosując 0,1 części wagowej kazeiny na 10 części wagowych roztworu wodorotlenku sodu, zawierający nadto, na 10 części wagowych roztworu wodorotlenku sodu, 0,2 części wagowej bezwodnej gliceryny o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C oraz 0,1 części wagowej wysuszonej żelatyny spożywczej o wskaźniku 180° jednostek Bloom'a. Mieszaninę reakcyjną inkubuje się przez 24 godziny. Powstały roztwór dodaje się do mieszaniny po enzymatycznej inkubacji skóry wieprzowej stanowiącej odpad przemysłu ubojowego, przy stosunku wagowym roztworu kazeiny do mieszaniny po enzymatycznej inkubacji skóry 6:1, po czym miesza się oba roztwory w temperaturze 70–80°C w czasie 240 minut. W ostatnim etapie powstałą mieszaninę zatęża się w formie silikonowej lub teflonowej w temperaturze 80–90°C w czasie 24 godzin.

Zaletami kleju pochodzenia naturalnego, otrzymanego sposobem według wynalazku jest wykorzystanie produktów odpadowych zgodnie z zasadami zielonej chemii. Powstały materiał jest biodegradowalny, biomimetyczny i biokompatybilny. Materiał ten ma dużą zaletę przetwórczą, ekologiczną i ekonomiczną biorąc pod uwagę jego niską temperaturę przetwórczą, a także stabilność termiczną. Klej pochodzenia naturalnego otrzymany sposobem według wynalazku z materiałów odpadowych jest obiecującym materiałem dla producentów jako zastępnik klejów syntetycznych wykorzystujących niebezpieczne substraty podczas syntez chemicznych czy modyfikacji.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Przygotowano w częściach, wagowych:

roztwór skóry wieprzowej:

skóra wieprzowa	10 części,
enzym proteolityczny NUE 12 MG	0,933 części,
woda destylowana	7,5 części,
roztwór kazeiny:	
roztwór wodny wodorotlenku sodu 0,5M, o pH 8	100 części,
bezwodna gliceryna o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C	2 części ,
kazeina	1 część,
wysuszona żelatyna spożywcza o wskaźniku 180° jednostek Bloom'a	1 część.

Najpierw pocięto skórę wieprzową stanowiącą odpad przemysłu ubojowego i 10 części wagowych pociętej skóry wprowadzono do reaktora chemicznego, po czym dodano 7,5 części wagowych wody destylowanej oraz 0,033 części wagowej enzymu proteolitycznego. Proces enzymatycznej inkubacji skóry prowadzono przez 24 godziny.

W celu przygotowania roztworu kazeiny, do reaktora wprowadzono 100 części wagowych 0,5M roztworu wodnego wodorotlenku sodu o pH 8 (ustalonym za pomocą 38% roztworu wodnego kwasu solnego), do którego kolejno dodano 2 części wagowe gliceryny, 1 część wagową kazeiny, 1 część wagową żelatyny spożywczej. Mieszaninę reakcyjną inkubowano przez 24 godziny. Po upływie tego czasu, mieszaninę po enzymatycznej inkubacji skóry wieprzowej przeniesiono do reaktora wyposażonego w system kontroli temperatury oraz mieszania składników, po czym dodano do niego roztwór kazeiny. Całość podgrzano do temperatury 75°C i wolno mieszano przez 240 minut. Po tym czasie roztwór z reaktora przeniesiono do formy teflonowej i zatężono w komorze o temperaturze 80°C przez okres 24 godzin. Otrzymano materiał – klej naturalny w postaci filmu.

Przykład 2

Przygotowano w częściach wagowych:

roztwór skóry wieprzowej:

skóra wieprzowa	25 części,
enzym proteolityczny NUE 12 MG	0,083 części,
woda destylowana	18,8 części,
roztwór kazeiny:	
roztwór wodny wodorotlenku sodu 0,5 M, o pH 8	250 części,
bezwodna gliceryna o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C	5 części,
kazeina	2,5 części,
wysuszona żelatyna spożywcza o wskaźniku 180° jednostek Bloom'a	2,5 części.

Materiał – klej naturalny otrzymano postępując jak w przykładzie nr 1. Materiał otrzymano w postaci filmu.

Przykład 3

Przygotowano w częściach wagowych:

roztwór skóry wieprzowej:

skóra wieprzowa	40 części,
enzym proteolityczny NUE 12 MG	0,132 części,
woda destylowana	30 części,
roztwór kazeiny:	
roztwór wodny wodorotlenku sodu 0,5M, o pH 8	400 części,
bezwodna gliceryna o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C	8 części,
kazeina	4 części,
wysuszona żelatyna spożywcza o wskaźniku 180° jednostek Bloom'a	4 części.

Materiał – klej naturalny otrzymano postępując jak w przykładzie nr 1. Materiał otrzymano w postaci filmu.

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) wykazała, że produkty otrzymane w przykładach posiadały grupy -OH/N-H (3270 cm^{-1}), -CH (2850/2920 cm^{-1}), COO- (1680 cm^{-1}), a także widoczne były wiązania aromatyczne (920 cm^{-1}). Widoczne były także pierwszo- i drugorzędowe białka (1240/1530 cm^{-1}) oraz duża ilość wiązań CH_2-CH_2- (849 cm^{-1}). W strukturze tych produktów stwierdzono małą ilość rozgałęzień, które umożliwiłyby płynięcie polimeru.

Twardość produktów (*H, °Sh*) była na poziomie 82,67–86,93°Sh. Badanie statycznych właściwości mechanicznych produktów wykazało, że produkty charakteryzowały się wytrzymałością na rozciąganie (T_{Sb}) na poziomie 0,48–0,60 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu (E_{Sb}) na poziomie 2,14–10,10%.

Analiza termiczna DSC/TGA wykazała, że temperatura zeszklenia tych produktów mieściła się w zakresie 49,60–49,8°C. Oprócz tego wyniki badania pojemności cieplnej dla tych materiałów mieściły się w przedziale 0,278–0,282 $\left[\frac{J}{gK}\right]$.

Za pomocą goniometru wyznaczano kąty zwilżania dla produktów przykładów, wraz ze Swobodną Energią Powierzchniową. Dla cieczy polarnej kąt zwilżania odpowiadał 26–28°, natomiast dla cieczy niepolarnej kąt zwilżania wyniósł 25–33°. Analiza Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) mieściła się w granicach 61–67 $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$; wartość, ta wskazywała na dobrą zwilżalność z jakąkolwiek cieczą.

Całkowita biodegradowalność i kompostowalność materiałów otrzymanych w przykładach w krótkim czasie (do 10 dni), osiągnięte poprzez zastosowanie naturalnych składników, zostały potwierdzone na podstawie testów biologicznych wykonanych zgodnie z normą PN-EN ISO 846 w komorze klimatycznej.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnego, biomimetycznego oraz biokompatybilnego, kleju naturalnego, z surowca odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, z wykorzystaniem enzymatycznego sposobu inkubacji skóry wieprzowej w wyniku działania na skórę, wodnym roztworem enzymu proteolitycznego o stężeniu 0,44% – 1,0% $\left[\frac{w}{v}\right]$ w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin, w którym stosuje się 0,0033 części wagowe enzymu proteolitycznego na 1 część wagową skóry wieprzowej, **znamienny tym**, że sporządza się roztwór kazeiny w 0,5M wodnym roztworze wodorotlenku sodu o pH 7–8 stosując 0,1 części wagowej kazeiny na 1,0 części wagowych roztworu wodorotlenku sodu, zawierający nadto, na 10 części wagowych roztworu wodorotlenku sodu, 0,2 części wagowej bezwodnej gliceryny o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C oraz 0,1 części wagowej wysuszonej żelatyny spożywczej o wskaźniku 180° jednostek' Bloom'a, przygotowaną mieszaninę inkubuje się w ciągu 24 godzin, po czym powstały roztwór dodaje się do mieszaniny po enzymatycznej inkubacji skóry wieprzowej stanowiącej odpad przemysłu ubojowego, przy stosunku wagowym roztworu kazeiny do mieszaniny po enzymatycznej inkubacji skóry 6:1, następnie miesza się oba roztwory w temperaturze 70–80°C w czasie 240 minut i w ostatnim etapie powstałą mieszaninę zatęża się w formie silikonowej lub teflonowej w temperaturze 80–90°C w czasie 24 godzin.