

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 439682 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **439682**(22) Data zgłoszenia: **2021.11.30**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.05 BUP 23/2023**

(51) MKP:

D01D 5/00 (2006.01)**D04H 1/728** (2012.01)**D04H 1/4266** (2012.01)**C08L 3/04** (2006.01)**B65D 65/46** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**URSZULA STACHEWICZ, Kraków, PL
EWA SROCZYK, Gorlice, PL**

(74) Pełnomocnik:

Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi i zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w przemyśle spożywczym jako opakowanie

(57) Skróć opis:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, metodą elektroprzędzenia z roztworu będącego mieszaniną skrobi i kwasu mrówkowego, który charakteryzuje się tym, że przygotowuje się roztwór o stężeniu 18–22% wagowych ze skrobi kukurydzianej i stężonego kwasu mrówkowego, którego stężenie wynosi 98–99% wagowych, miesza w temperaturze 20–25°C z prędkością 100–200 obr./min przez 0,5–10,0 godzin, następnie homogeniczny roztwór odstawia się na 15–30 godzin, po czym poddaje elektroprzędzeniu w warunkach wilgotności powietrza 50–70%, przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 15–17 kV, odległością pomiędzy igłą, a kolektorem 8–12 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,50–0,70 ml/h. Uzyskuje się membranę o porowatości co najmniej 60% oraz średniej średnicy włókien w zakresie 0,43–1,60 µm, którą przechowuje się w temperaturze 20–25°C w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci. Membrana jest stosowana w przemyśle spożywczym na opakowania. Nakłada się ją na produkt, a następnie zwilża wodą w temperaturze 20–40°C, w ilości co najmniej 6 µl/cm³.

Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi i zastosowanie
kurczliwej membrany ze skrobi w przemyśle spożywczym jako
opakowanie

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, o dużej porowatości. Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w przemyśle spożywczym jako opakowanie, zwłaszcza mające bezpośredni kontakt z żywnością.

Skrobia jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych biopolimerów występujących w przyrodzie. Zaliczana jest do polisacharydów pochodzenia roślinnego i składa się z merów glukozy połączonych wiązaniami α -glikozydowymi i pełniącym w roślinach rolę magazynu energii. Stosowana jest przede wszystkim jako środek zagęszczający w przemyśle spożywczym. Wykorzystywana jest również w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i papierniczym. Skrobia jest polimerem biodegradowalnym. Dodana do innych polimerów sprawia, że tworzywa sztuczne z dodatkiem skrobi w bardzo krótkim czasie ulegają biodegradacji. Skrobię można modyfikować na drodze procesów fizycznych, chemicznych lub biochemicznych, aby polepszyć jej właściwości użytkowe.

Znana jest z opisu patentowego KR100824719 B1 biodegradowalna nanowłóknina zawierająca skrobię, przeznaczona na materiały sanitarne i do pakowania żywności, o kontrolowanej szybkości biodegradacji. Nanowłóknina została wytworzona w procesie elektroprzędzenia z roztworu, przygotowanego przez rozpuszczenie skrobi, polialkoholu winylowego i czynnika sieciującego w postaci kwasu boronowego w wodzie.

Metoda elektroprzędzenia polega na wyciąganiu włókien w polu elektrycznym z roztworu polimeru. Roztwór jest wyciskany przez dyszę, o przepływie roztworu kontrolowanym przez pompę infuzyjną. Do dyszy przyłożone jest wysokie napięcie. Różnica potencjałów między dyszą przędzalniczą a kolektorem powoduje wyciągnięcie roztworu do bardzo cienkich włókien, które są zbierane w postaci membrany na kolektorze.

Ze zgłoszenia patentowego CN106436021 A znana jest włóknina wytworzona metodą elektropzędzenia z 60-80 części wagowych skrobi kukurydzianej i 20-40 części wagowych gumy guar. W pierwszej kolejności przygotowano składniki. Do skrobi kukurydzianej dodano wodę destylowaną, całość mieszano i ogrzewano, przy prędkości obrotowej mieszania 200 obr./min., uzyskując żół z skrobi. Następnie gumę guar dodano do wody destylowanej, zawiesinę wymieszano i odwirowano wytrącone zanieczyszczenia białkowe. Przygotowane składniki wymieszano, a uzyskany roztwór poddano elektropzędzeniu. Otrzymano włókninę, która może być stosowana w opakowaniach do przechowywania żywności, zapewniając im świeżość, a ponadto służąc jako nośnik i system przenoszenia składników funkcjonalnych, takich jak naturalny środek przeciwbakteryjny i przeciwutleniacz.

Znany jest z publikacji W. Cárdenas i in., pt.: „Preparation of potato starch microfibers obtained by electro wet spinning”, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 138: 12001, DOI: 10.1088/1757-899X/138/1/012001 sposób wytwarzania porowatych membran ze skrobi ziemniaczanej metodą elektropzędzenia do roztworu koagulującego. Przygotowano roztwór skrobi w dimetylosulfotlenku, a roztworem koagulującym był wodny 70% roztwór etanolu. Roztwór koagulujący miał na celu zestalenie włókien. Elektropzędzenie do roztworu koagulującego było prowadzone przy zastosowaniu różnych zestawów parametrów (napięcia, prędkości przepływu, odległości między igłą i kolektorem). Wszystkie procesy skutkowały otrzymaniem włókien połączonych, stopionych, o niejednorodnej morfologii i średnicy, a nawet braku ciągłości włókien. Kontakt strumienia roztworu skrobi z roztworem etanolu w momencie osadzania na kolektorze nie powodował całkowitego zestalenia, co było przyczyną połączeń między włóknami.

Znany jest z publikacji międzynarodowego zgłoszenia WO2013130586 A1 sposób wytwarzania kompozycji włókien lub cząstek skrobi w procesie elektropzędzenia lub elektrorozpylania (electrospray'u), do roztworu

koagulującego. Kompozycja jest przeznaczona do stosowania w dostarczaniu leków, filtracji lub elektronice. Sposób obejmuje wytworzenie roztworu skrobi o stężeniu 1 - 40% wagowych, ogrzewanie go do temperatury wyższej od temperatury topnienia lub temperatury rozpuszczania skrobi w rozpuszczalniku, a następnie elektroprzędzenie do roztworu koagulującego w celu wytworzenia kompozycji włókien lub cząstek skrobi. Końcowym etapem jest mycie kompozycji w celu usunięcia rozpuszczalnika. Korzystnie skrobię rozpuszcza się w rozpuszczalniku takim jak np.: DMSO, wodny roztwór DMSO, wodny roztwór N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO), N, N-dimetyloacetamid z 3% LiCl, dimetyloformamid (DMF) i wodny roztwór DMF. Roztwór koagulujący korzystnie jest w postaci np. metanolu, etanolu, 1-propanolu, alkoholu izopropylowego, alkoholu butylowego, alkoholu amylowego, pentanolu, heksanolu, heptanolu lub ich mieszaniny. Sposób obejmuje również dodanie do roztworu koagulującego wypełniaczy takich jak np. leki, kompozycje farmaceutyczne, środki zapachowe, barwniki, środki rolnicze, pestycydy, katalizatory, barwniki fluorescencyjne lub ich kombinacje.

Znana jest z opisu patentowego EP2921136 B1 włóknista membrana do regeneracji tkanek, wytwarzana metodą elektroprzędzenia, utworzona przez przeplatanie włókien o średnicach 10 nm-100 μ m, która ma porowatą strukturę. Włókna mogą być wykonane z materiałów biodegradowalnych, materiałów niebiodegradowalnych lub ich kombinacji, takich jak m.in. kwas polimlekowy, polikaprolakton, kwas poliglikolowy, poliuretan, polimetakrylan metylu, alkohol poliwinylowy, skrobia, celuloza, alginian. Sposób obejmuje następujące etapy: rozpuszczanie polimeru w rozpuszczalniku, w celu uzyskania jednorodnego roztworu, umieszczenie roztworu w strzykawce i przeprowadzenie elektroprzędzenia w celu uzyskania membrany włóknistej, następnie poddanie jej rozciąganiu i ewentualnie zamrożenie oraz poddanie liofilizacji próżniowej. Elektroprzędzenie prowadzi się przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 5-45 kV, odległości

pomiędzy igłą, a kolektorem 5-30 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,1-15,0 ml/h.

Nieoczekiwanie okazało się, że można wytworzyć włókninę ze skrobi, która kurczy się pod wpływem wody, co otwiera zupełnie nowe możliwości jej zastosowania.

Celem jaki realizuje wynalazek jest wytworzenie kurczliwej membrany ze skrobi w prosty, jednoetapowy i tani sposób. Celem wynalazku jest również zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w przemyśle spożywczym jako opakowanie, zwłaszcza mające bezpośredni kontakt z żywnością.

Istota sposobu wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, metodą elektroprzędzenia, z roztworu będącego mieszaniną skrobi i kwasu mrówkowego, charakteryzuje się tym, że przygotowuje się roztwór o stężeniu 18-22% wagowych ze skrobi kukurydzianej oraz stężonego kwasu mrówkowego, którego stężenie wynosi 98-99% wagowych i miesza w temperaturze 20-25°C z prędkością 100-200 obr./min. przez 0,5 – 10,0 godzin. Następnie homogeniczny roztwór odstawia się na 15 – 30 godzin, po czym poddaje elektroprzędzeniu w warunkach wilgotności powietrza 50-70%, przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 15-17 kV, odległością pomiędzy igłą, a kolektorem 8-12 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,50-0,70 ml/h, uzyskując membranę o porowatości co najmniej 60% oraz średniej średnicy włókien 0,43 – 1,60 μm , którą przechowuje się w temperaturze 20-25°C w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci.

Istotą rozwiązania jest także zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi, wytworzonej sposobem opisanym w zastrz. 1, w przemyśle spożywczym na opakowania, w którym nakłada się membranę na produkt, a następnie zwilża się ją równomiernie wodą o temperaturze 20 - 40°C, w ilości co najmniej 6 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$.

Sposób według wynalazku, pozwala na uzyskanie membran o unikalnych właściwościach, w prosty sposób. Jest to jednoetapowy proces

elektroprzędzenia, do którego używa się taniego, biodegradowalnego polimeru naturalnego. Membrana po wytworzeniu nie wymaga dodatkowych modyfikacji chemicznych bądź fizycznych. Stężenie skrobi oraz dobór rozpuszczalnika w postaci stężonego kwasu mrówkowego zapewniają otrzymanie jednolitych włókien o średnicy w zakresie 0,43 – 1,60 μm . Jest to kluczowa cecha, ponieważ średnica włókien bezpośrednio determinuje rozmiar porów membrany, który jest ważny dla zastosowań spożywczych. Etap odstawienia roztworu polimeru przed elektroprzędzeniem na czas 15-30 godzin pozwala na uzyskanie optymalnej lepkości roztworu, co jest czynnikiem również wpływającym na rozmiar włókien i porów w membranie. Z kolei wilgotność otoczenia podczas procesu wytwarzania membrany, w czasie elektroprzędzenia, wartość napięcia między igłą a kolektorem oraz prędkość przepływu polimeru kontrolują morfologię włókien oraz jej zachowanie wobec wody.

Stopień skurczenia membrany wytworzonej sposobem, według wynalazku, w środowisku wodnym w zależności od temperatury sięga nawet 90% względem powierzchni początkowej. Membrana kurczy się pod wpływem wilgoci, a następnie utrzymuje już na stałe swój kształt. Membrana może być stosowana do zabezpieczenia produktów spożywczych jako kurczliwe opakowanie, również o skomplikowanych kształtach. Porowatość elektroprzędzonej membrany ze skrobi pozwala też na zastosowanie jej do przechowywania materiałów sypkich, np. kasz, ryżu, mąk, czy innych drobnoziarnistych produktów, ponieważ rozmiary ziaren są dużo większe niż pory membrany po skurczeniu. Dzięki porowatości, produkty wytworzone z membrany, np. torebki na żywność pozwalają na wymianę gazową ze środowiskiem zewnętrznym, zatem wilgoć pochodząca z produktów spożywczych jest możliwa do usunięcia i nie powoduje psucia się pokarmów. Produkty spożywcze przechowywane w opakowaniach z elektroprzędzonych membran, zachowują swoją świeżość dłużej niż gdyby przechowywane były w szczelnych opakowaniach.

Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi objaśniono w szczegółach w poniższych przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym na fig. 1a przedstawiono zdjęcie mikroskopowe suchej membrany wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie 1, na fig. 1b rozkład średnic porów tej membrany, na fig. 2a zdjęcie mikroskopowe membrany ze skrobi po skurczeniu, a na fig. 2b rozkład średnic jej porów.

Przykład 1

Przygotowano roztwór skrobi kukurydzianej o stężeniu 20% w kwasie mrówkowym 99%. Składniki mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 22°C, z prędkością 200 obr./min., do uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie roztwór odstawiono na 20 godzin, a po tym czasie nabrano do strzykawki 2 ml roztworu, którą zatknęto sterylną igłą. Do igły podłączono wąż, a do niego drugą igłą tak, aby przewód kończył się tępym końcem igły. Między igłą a kolektorem wytworzono różnicę potencjałów o wartości 16 kV, przykładając napięcie dodatnie do dyszy +14 kV, a do kolektora ujemne -2 kV. Igłę ustawiono w odległości 10 cm od kolektora. Elektroprądziecie prowadzono przez 1,5 godziny w warunkach wilgotności powietrza 60% przy prędkości przepływu roztworu przez strzykawkę 0,60 ml/h. Otrzymano membranę o grubości $25,88 \pm 2,62 \mu\text{m}$, porowatości $73,7 \pm 7,9\%$, średniej średnicy włókien $0,73 \pm 0,21 \mu\text{m}$ oraz średnicy porów $3,03 \pm 2,19 \mu\text{m}$, której zdjęcie mikroskopowe wraz z rozkładem średnic porów pokazano na fig. 1a i fig. 1b.

Wytworzoną membranę umieszczono w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci i przechowywano w temperaturze pokojowej 25°C.

Przykład 2

Membranę wytworzoną sposobem opisanym w przykładzie 1, po wyciągnięciu z opakowania nałożono na banana i zwilżono równomiernie wodą o temperaturze 30°C, w ilości $6 \mu\text{l}/\text{cm}^2$, osiągając skurcz membrany w stosunku do jej powierzchni początkowej około 90%. Membrana stanowi

dodatkowe zabezpieczenie dla owocu przed obiciem i utrzymuje dłużej jego świeżość.

Na fig. 2a i 2b pokazano membranę po skurczeniu. Jej porowatość wynosi $29,7 \pm 2,9\%$, a średnica porów $2,17 \pm 1,33 \mu\text{m}$.

Przykład 3

Membranę wytworzoną sposobem opisanym w przykładzie 1, po wyciągnięciu z opakowania nałożono na plastikowy kubeczek, mający docelowo przechowywać jogurt, kefir, bądź serek wiejski i zwilżono równomiernie wodą oraz ogrzewano suszarką do temperatury 40°C . Membrana skurczyła się, dokładnie przylegając do kształtu kubeczka, a jej skurcz w stosunku do jej powierzchni początkowej wyniósł 90%. Membrana stanowi zabezpieczenie pokarmu w kubeczku przed owadami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, metodą elektroprzędzenia, z roztworu będącego mieszaniną skrobi i kwasu mrówkowego, znamienny tym, że przygotowuje się roztwór o stężeniu 18-22% wagowych ze skrobi kukurydzianej i stężonego kwasu mrówkowego, którego stężenie wynosi 98-99% wagowych, miesza w temperaturze 20-25°C z prędkością 100-200 obr./min. przez 0,5–10,0 godzin, następnie homogeniczny roztwór odstawia się na 15–30 godzin, po czym poddaje elektroprzędzeniu w warunkach wilgotności powietrza 50-70%, przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 15-17 kV, odległością pomiędzy igłą, a kolektorem 8-12 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,50-0,70 ml/h, uzyskując membranę o porowatości co najmniej 60% oraz średniej średnicy włókien 0,43-1,60 μm , którą przechowuje się w temperaturze 20-25°C w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci.
2. Zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi, wytworzonej sposobem opisanym w zastrz. 1, w przemyśle spożywczym na opakowania, w którym nakłada się membranę na produkt, a następnie zwilża się ją wodą w temperaturze 20 - 40°C, w ilości co najmniej 6 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$.

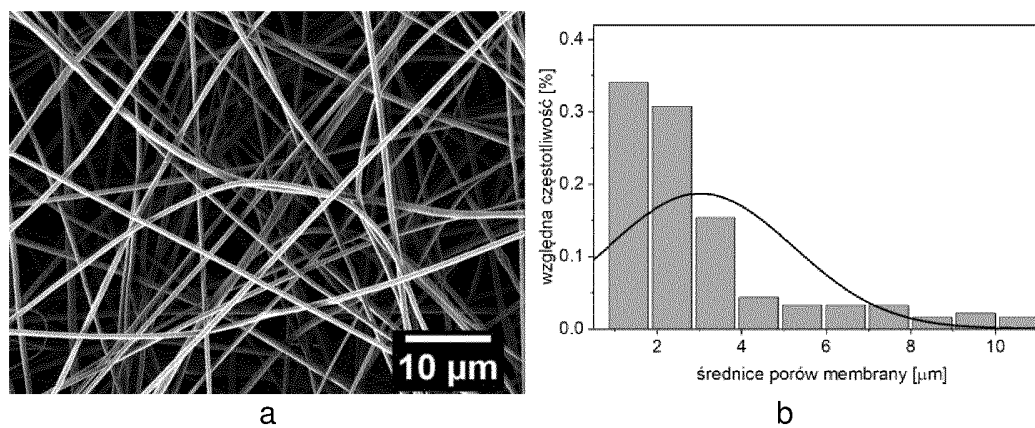


Fig. 1

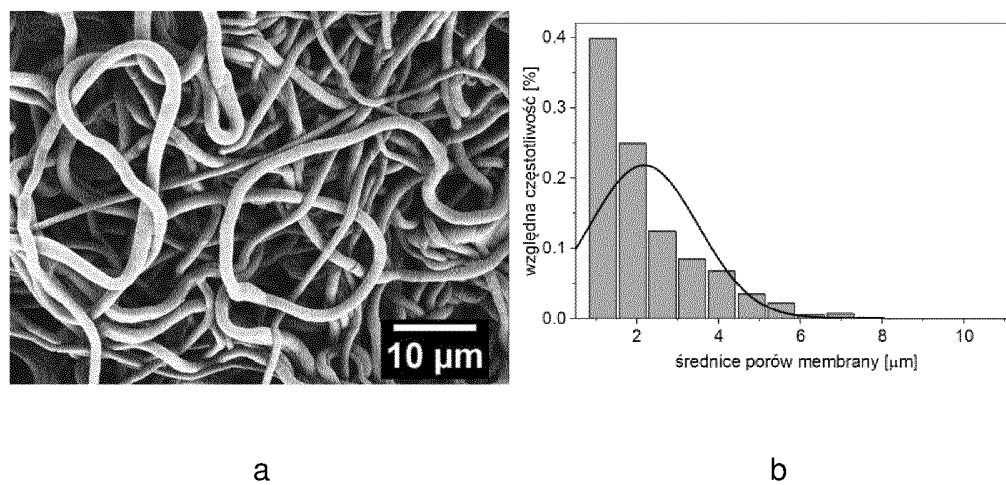
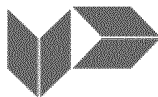


Fig. 2



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.439682

Klasyfikacja zgłoszenia: D01D5/00 (2006.01), D01H1/728 (2012.01), D04H1/4266 (2012.01) C08L3/04 (2006.01), B65D65/46 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: D01D, D01H, D04H, C08L, B65D		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Google Scholar		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN113026210 A (UNIV WUHAN POLYTECHNIC), 25.06.2021r.	1-2
A	US2018044818 A1 (NanoSpun Technologies Ltd), 15.02.2018r.	1-2
A	CN106436021 A (TIANJIN JIE SHENG DONG HUI (GASIN-DH) PRESERVATION TECH CO LTD), 22.02.2017r.	1-2
A	L. M. Fonseca i inni, Food Research International 116 (2019) 1318–1326; "Electrospinning of native and anionic corn starch fibers with different amylose contents"	1-2
A	Guodong Liu i inni, Journal of Controlled Release 252 (2017) 95–107; "Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications"	1-2
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Marzena Ulanowska

data 27.05.2022r.

Ekspert

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 30.11.2021r.