



(11) **RO 123275 B1**

(51) **Int.Cl.**

C08J 3/03 (2006.01),

A61K 47/36 (2006.01),

A61L 27/52 (2006.01),

A61F 5/443 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00213**

(22) Data de depozit: **22.03.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2011** BOPI nr. **5/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2009 BOPI nr. **3/2009**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI",
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ NR.41/A,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **RASCHIP IRINA ELENA,
BD.ȘTEFAN CEL MARE ȘI SFÂNT, NR.5,
BL.A1-2, SC.B, ET.5, AP.23, IAȘI, IS, RO;**

• **CIOLACU DIANA ELENA,
ALEEA TRANDAFIRILOR NR.11, IAȘI, IS,
RO;**
• **VASILE CORNELIA, STR. PANTELIMON
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,
RO;**
• **CAZACU GEORGETA, ȘOS. ȚUȚORA
NR. 9B, BL. G2, ET. 3, AP. 24, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 6964772 B1; EP 1098931 A1

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI COMPOZIȚII DE HIDROGEL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de hidrogel care se poate utiliza în domeniul farmaceutic, cosmetic și alimentar, și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția conform invenției este constituită dintr-un amestec format din 60...95% xantan și 5...40% lignină din plante anuale sau rășină lignin-epoxidică reticulat cu epiclorhidrină. Procedeu conform invenției constă în

reticularea, în mediu apos, cu pH bazic, a unui amestec format din xantan și lignină sau rășină lignin-epoxidică cu epiclorhidrină, la o temperatură de 80°C, timp de 8 h, cu obținerea unui gel supraabsorbant.

Revendicări: 1



RO 123275 B1

1 Inventția de față se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții de hidrogel
bicomponent pe bază de amestecuri de materiale polimerice, utilizat ca hidrogel super-
3 absorbant în industriile farmaceutică, alimentară și de cosmetice.

Valorificarea proprietăților speciale ale xantanului are ca rezultat o multitudine de
5 direcții de utilizare, cum ar fi, în domeniul biomedical, în industria farmaceutică, brevet
US 6964772, cosmetică, **US 6551606** și alimentară, **US 5840338**.

7 O trăsătură caracteristică a polizaharidelor o reprezintă abilitatea acestora de a forma
geluri în anumite condiții de concentrație, temperatură și tărie ionică. De asemenea, reali-
9 zarea gelurilor chiar și la concentrații foarte mici reprezintă una dintre cele mai importante
proprietăți funcționale ale acestora. Formarea structurilor tridimensionale oferă o cale de
11 creștere a stabilității chimice și mecanice a sistemului. Amestecurile de polizaharide obținute
din surse naturale și gelurile binare pot fi utilizate ca modele pentru structuri celulare
13 complexe.

Datorită proprietăților pe care le posedă unele hidrogeluri polizaharidice, acestea au
15 fost introduse în domeniul materialelor inteligente cu posibile aplicații în realizarea de țesuturi
artificiale și a sistemelor de eliberare controlată a principiilor biologice active. Xantanul este
17 o polizaharidă extracelulară naturală și un important biopolimer industrial. Acesta nu
formează geluri în soluții apoase. Pentru a forma hidrogeluri, alături de xantan trebuie aduse
19 în soluție și alte polizaharide. S-a găsit totuși că xantanul formează hidrogeluri dacă soluțiile
apoase sunt răcite lent la temperaturi mai mari decât cele caracteristice, **US 6964772**.

21 Problema pe care o rezolvă invenția este de realizare a unui procedeu de obținere
a unei compoziții de hidrogel din xantan prin încorporarea unui alt polimer natural, lignina,
23 care imprimă totodată proprietăți specifice superabsorbante compoziției obținute. Se obțin
astfel noi hidrogeluri ce conțin xantan (X) și diferite tipuri de lignină sau lignină modificată,
25 în ideea combinării caracteristicilor unice ale celor doi polimeri naturali și de a obține
materiale cu proprietăți antimicrobiene, având în vedere această calitate a ligninei.

27 Procedeu de obținere a unei compoziții de hidrogel bicomponent, pe bază de xantan,
definit conform invenției, constă în aceea că se amestecă, un timp de 0,5...10 min, 60...95%
29 xantan și 5...40% lignină sau derivat de lignină constând din lignină din plante anuale sau
lignină din lemn de plop în mediu de 67% apă distilată, se adaugă 0,5...40% NaOH și apoi
31 3% epiclorhidrină pentru reticulare, după care amestecul se întinde între două plăci din sticlă,
după care se reticulează prin încălzire la o temperatură de 80°C, un timp de 8 h, în final
33 prezentând un grad de umflare de 1500...2000%.

Aplicarea invenției prezintă avantajul că se obțin hidrogeluri cu proprietăți speciale,
35 care pot gonfla până la 2000%, putând astfel încorpora compuși chimici sau naturali pentru
diverse utilizări în ramuri ale industriei farmaceutice, cosmetice și alimentare ca material
37 superabsorbant și, eventual, cu eliberarea controlată în timp a compușilor încorporați.

Lignina este un polimer hidrofob format prin cuplare radicalică, mediată de enzime,
39 a trei alcoolii cinamoil (alcool p-cumaril, coniferil și sinapil). Lignina reprezintă aproximativ o
pătrime din masa lemnoasă uscată, fiind după celuloză, al doilea component important al
41 părții lemnoase a unui copac. Lignina se obține în general ca produs secundar în industria
hârtiei, prin separarea de fibrile de celuloză. Utilizarea ei în materiale noi rezolvă și unele
43 probleme legate de poluarea mediului ambiant. De asemenea, lignina complexată cu diferite
polizaharide indică o activitate tumor-specifică citotoxică și o îmbunătățire sinergetică a
45 activității citotoxice a vitaminei K și C contra celulelor tumorale. O altă direcție de utilizare
este dată de activitatea sa antivirală, prin directă interacțiune cu virusii. Activitatea anti-HIV
47 a ligninei este semnificativ mai mare decât a taninurilor și flavonoidelor.

RO 123275 B1

În lucrarea de față au fost utilizate următoarele materiale ligninice:	1
- lignina din lemn de plop (ATO, Olanda), notate în continuare cu lign;	
- lignina din plante anuale (Granit, Lausanne, Elveția), notate în continuare cu GL;	3
- rășină lignin-epoxidică, notate în continuare cu LER.	
Lignina din lemn de plop are următoarea compoziție elementară: C = 60,36%, H = 6,16%, O = 33,54%, OCH ₃ = 21,4%, OH _T = 7,5%, OH _{ph} = 2,4 mmol/g lignină, în timp ce lignina din plante anuale are: C = 50,15%, H = 5,97%, O = 43,88%, OCH ₃ = 14,8%, OH _T = 11,7%, OH _{ph} = 2,43 mmol/g lignină.	5
Rășina lignin-epoxidică a fost obținută prin reacția lignosulfonatului de amoniu cu epiclorhidrină (EPCI), în raport de 1/10, în prezența unei soluții de 35 - 40% NaOH, la 75°C, timp de 5 h. Produsul final are o culoare maronie, o viscozitate mare și este total solubil în apă, metanol și N,N-metil pirolidonă. Viscositatea dinamică $\eta_{\text{apa}}^{20} = 18000$ cP, echivalent epoxi = 0,2%, compoziție elementară: C = 35,07%, H = 7,3%, O = 42,9%, N = 4,61%, S = 4,7%, Cl = 5,5%, conținut de cenușă 10,68%.	7
Procedeele de obținere a hidrogelului pe bază de xantan și lignine, conform invenției, constă în aceea că xantanul și lignina nemodificată/modificată se reticulează cu 0,625 g epiclorhidrină, adăugată sub agitare energetică, continuă, timp de 5-10 min și menținută apoi la o temperatură de 80°C, timp de 8 h. Gelurile astfel obținute au fost spălate repetat cu apă distilată fierbinte (600 ml) și cu apă distilată rece (600 ml), în scopul îndepărtării totale a epiclorhidrinei din sistem. Acest fapt a fost urmărit prin intermediul spectroscopiei UV, când s-a determinat cantitatea de lignină care nu a reacționat. După spălare, gelurile au fost înghețate timp de 2 h, după care au fost uscate timp de 10 h, prin liofilizare cu ajutorul unui sistem LABCONCO FreeZone.	9
În continuare, se dau 6 exemple de realizare a invenției, cu referire și la datele prezentate în tabel, unde sunt date caracteristicile de gonflare ale hidrogelurilor pe bază de xantan și lignină nemodificată/modificată.	11
Exemplul 1. Într-un pahar Berzelius se amestecă 0,45 g xantan și 0,05 g lignină din lemn de plop cu 6,725 ml apă distilată. Se omogenizează amestecul și se adaugă 0,625 g NaOH, după care se amestecă din nou și se adaugă 2,1431 ml epiclorhidrină (EPCI), urmată de omogenizarea amestecului. Acesta se întinde între două plăci de sticlă și se supune reacției de reticulare prin încălzire timp de 8 h, la o temperatură de 80°C. Se obține un gel de culoare alb-gălbui, având un grad maxim de umflare de 2387%, fiind un gel supraabsorbant.	13
Exemplul 2. Se procedează ca în exemplul 1, dar folosind în compoziție un amestec cu următoarele componente: 0,45 g xantan și 0,05 g GL. Se obține un gel alb-gălbui cu un grad maxim de umflare mai mare decât cel obținut în exemplul 1, de 2650%.	15
Exemplul 3. Se procedează ca în exemplul 1, dar folosind în compoziție un amestec cu următoarele componente: 0,45 g xantan și 0,05 g LER. Hidrogelul obținut este mai deschis la culoare și are cea mai mare capacitate de umflare.	17
Exemplul 4. Se procedează ca în exemplul 1, dar se variază raportul dintre componenți, utilizându-se următoarele rapoarte de amestecare: 95 X/5 lign, 90 X/10 lign, 80 X/20 lign, 75 X/25 lign, 70 X/30 lign și 60 X/40 lign.	19
Hidrogelurile xantan-lignină din lemn de plop prezintă valori mai mici ale gradului de umflare, acestea scăzând cu creșterea procentului de lignină din lemn de plop din compoziția acestora (tabel). Hidrogelurile se prezintă compacte, iar culoarea se închide odată cu creșterea conținutului de lignină.	21
Exemplul 5. Se procedează ca în exemplul 1, dar se variază raportul dintre componenți, utilizându-se următoarele rapoarte de amestecare: 95 X/5 GL, 90 X/10 GL, 80 X/20 GL, 75 X/25 GL, 70 X/30 GL și 60 X/40 GL.	23

RO 123275 B1

1 Hidrogelurile xantan-lignină din plante anuale prezintă valori mai mici ale gradului de
umflare, odată cu creșterea procentului de lignină din plante anuale din compoziția acestora
3 (tabel). Hidrogelurile se prezintă compacte pot fi obținute și sub formă de filme, culoarea lor
devenind maron închis odată cu creșterea conținutului de lignină.

5 **Exemplul 6.** Se procedează ca în exemplul 1, dar se variază raportul dintre
componente, utilizându-se următoarele rapoarte de amestecare: 95 X/5 LER, 90 X/10 LER,
7 80 X/20 LER, 75 X/25 LER, 70 X/30 LER și 60 X/40 LER.

9 Cu câteva excepții, hidrogelurile xantan - rășină lignin-epoxidică prezintă valori
semnificativ mai mari ale gradului de umflare, prin creșterea procentului de rășină lignin-
epoxidică din compoziția acestora (tabel).

11 În toate cele șase cazuri, la un conținut mai mare de 30% component ligninic, hidro-
gelurile în stare uscată sunt friabile. Cele mai bune rezultate se obțin pentru compozitele 95-
13 70% xantan/5-30% lignine.

15 *Cantitățile de lignină nemodificată/modificată și gradele de umflare ale hidrogelurilor*

Compoziție lign, GL, LER/xantan, %	Qmax = [(m - m0)/m0] x 100, (%)		
	lign	GL	LER
2-3/98-97	2387	2650	2667
7-8/93-92	2132	2329	2953
17/83	2035	2035	2835
22/78	2309	-	-
27/73	1997	1365	2010
33/67	-	-	2553
37/63	2743	1531	5016

RO 123275 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a unei compoziții de hidrogel bicomponent, pe bază de xantan, **caracterizat prin aceea că** se amestecă, un timp de 0,5...10 min, 60...95% xantan și 5...40% lignină sau derivat de lignină constând din lignină din plante anuale sau lignină din lemn de plop în mediu de 67% apă distilată, se adaugă 0,5...40% NaOH și apoi 3% epiclorhidrină pentru reticulare, după care amestecul se întinde între două plăci din sticlă, și se reticulează prin încălzire la o temperatură de 80°C, un timp de 8 h, în final prezentând un grad de umflare de 1500...2000%.

3

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci