



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01264**

(22) Data de depozit: **29.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. **7/2013**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• DIMONIE OLGA DOINA AFINA,
ALEEA BAIJA DE ARIEŞ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANTON LILIANA RODICA ELENA,
BD. RÂMNICU SĂRAT NR. 29, BL. 11A1,
SC.B, ET.6, AP. 72, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ROVINARU CAMELIA,
CALEA FERENTARI NR.3, BL.75, ET.7,
AP.29, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• DOBRE ELENA, STR. BODEŞTI NR 9,
BL. 29A, AP. 25, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• PETRACHE MARIUS, STR. LAURILOR
NR. 2, BL. 35A, SC. C, ET. 4, AP. 59,
PLOIEȘTI, PH, RO;

• CONSTANTIN VIRGIL, STR.TULNICI
NR.10, BL.40, SC.2, ET.2, AP.72,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• IONESCU VALENTIN, STR. JOHANNES
KEPLER NR. 4, BL. 1, SC. A, ET. 5, AP. 20,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MUSTAȚEA GABRIEL SORIN,
STR. DOROBANȚI N R. 21, SLĂNIC, PH,
RO;
• CODITA IRINA, CALEA MOȘILOR
NR. 217, BL. 23, SC. B, ET. 1, AP. 35,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• DRAGULESCU ELENA CARMINA,
STR. NICOLAE IORGA NR. 5, BL. 03, SC. B,
ET. 2, AP. 9, HOREZU, VL, RO;
• LIXANDRU BRÂNDUȘA ELENA,
ALEEA HOBIȚA NR. 6, BL. 302, SC. 4,
ET. 3, AP. 148, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• DRAGOMIRESCU CRISTINA
CERASELLA, BD. OLTEANIA NR. 78, BL. 200
OP, SC. 2, ET. 4, AP. 8, CRAIOVA, DJ, RO

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU FABRICAREA DE
FOLII ANTIMICROBIENE DE UZ ALIMENTAR**

(57) Rezumat:

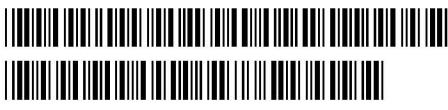
Invenția se referă la o compoziție pentru folii/ filme antimicrobiene de uz alimentar, și la un procedeu pentru obținerea acesteia. Compoziția conform inventiei este formată dintr-o soluție apoasă 3...15% de alcool polivinilic, o soluție 1...7% agent antimicrobian în etanol, la un raport de amestecare de 75/25...95/5, și, după caz, 0,05...2% polietilen glicol. Procedeul de obținere a compozitiei constă în obținerea soluției de alcool polivinilic în apă, apoi se obține, în condiții selectate,

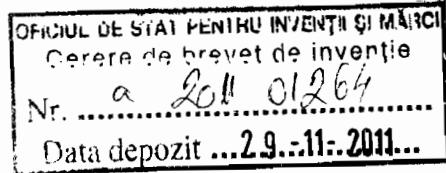
soluția de agent antimicrobian, după care soluțiile preparate anterior se amestecă în rapoarte prestabilite și în condiții de lucru selectate, și, în final, se formează filmul antimicrobian din care se confectionează ambalaje antimicrobiene.

Revendicări: 6

Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU FABRICAREA DE FOLII ANTIMICROBIENE DE UZ ALIMENTAR

Inventia se refera la folii/filme antimicrobiene de uz alimentar si la un procedeu de realizare a acestora.

Pentru protejarea calitatii alimentelor, practica din domeniu cunoaste, in ultima perioada, urmatoarele doua categorii de ambalaje alimentare: ambalaje active si ambalaje inteligente. Ambalajele active sunt acele ambalaje care contin inglobati, acoperiti sau imobilizati pe suprafata acestora agenti antimicrobieni, care, prin eliberare controlata sau contactul direct cu microorganismele, schimba conditiile din ambalaj si pastreaza calitatea alimentelor pe perioada de timp cel putin egala cu durata de viata a alimentului [Raija Alivenainen, " Novel food packaging techniques", Woodhead Pub. Ltd, Cambridge, England, CRP Press, 2003, Boca Raton; Dong Cha, "Biopolymer – Based Antimicrobial Packaging: A Review", Critical Reviews In Food Science and nutrition, Vol.44, Number 4, 2004, pp.223 – 237 (15)]

Ambalajele active (pungute, folii) se realizeaza in baza unuia din urmatoarele principii: folosirea de absorberi ("scavenger") prin care sunt indepartati din sistem compusi periculosi pentru alimente, de tipul oxigen, CO₂, etilena, vaporii de apa, etc; crearea de sisteme cu eliberare controlata ("releasing system") a substantei active reprezentata de compusi de tipul CO₂, antioxidanti, conservanti, in spatiul ambalajului, in scopul protejarii alimentelor; crearea de sisteme de tip auto – incalzire, auto - racire, conservare.

Cerinta de materiale cu proprietati antimicrobiene este in continua crestere data fiind necesitatea inlocuirii conservantilor chimici folositi pentru prelungirea stabilitatii la depozitare si pastrarea calitatatii lor. Datorita perceptiei negative a consumatorilor fata de prezervantii artificiali, atentia s-a indrepatat in ultimii ani catre uleiurile esentiale din plante ale caror proprietati antimicrobiene si lipsa de toxicitate sunt unanim recunoscute. Din acest motiv, oferta de materiale ecologice, naturale cu actiune antimicrobiana este din ce in ce mai bogata.

Ambalajele antimicobiene se pot realiza prin: incorporarea agentilor antimicobiieni volatili sau nevolatili in materialul din care se confectioneaza ambalajul/acoperirea sau adsorbirea agentilor antimicobiieni pe suprafata ambalajului/imobilizarea, prin legaturi ionice sau covalente, a agentilor antimicobiieni de catre polimerul folosit la confectionarea ambalajelor active/folosirea de polimeri cu actiune antimicrobiana cum sunt chitosanul,

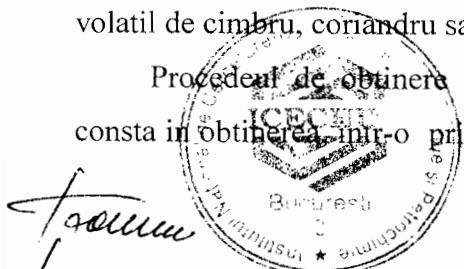


In scopul realizarii de folii, brevetul RO 105817 prezinta un procedeu conform caruia se realizeaza o compositie de PVC plastifiat care are proprietati ignifuge si nu degaja compusi toxici la ardere. In Brevetul RO 110248 se prezinta o inventie de realizare a unei folii adezive la cald, dintr-o rasina sintetica bisfenolica. Obtinerea de folii din cauciuc regenerat este prezentata in Brevetul RO 113647, iar in Brevetul RO 119304 se realizeaza o folie din poliolefine, care se foloseste la protectia anticoroziva temporara a suprafetelor feroase si neferoase, datorita proprietatilor ei anticorozive si se folosesc pentru hidroizolatii in constructii civile sau industriale. Foliiile care se pot fabrica in baza acestor inventii nu au proprietati antimicrobiene si nu se pot folosi pentru confectionarea ambalajelor alimentare.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unor folii antimicrobiene pentru ambalaje alimentare, care pastreaza calitatea alimentelor prin aceea ca elibereaza controlat un agent antimicrobian cu actiune asupra agentilor patogeni specifici alimentelor si sunt biodegradabile Agentul antimicrobian a fost selectat in urma testarii a 8 uleiuri esentiale, obtinute prin distilare cu apa si abur din urmatoarele plante aromatice: cimbru (*Thymus vulgaris*), busuioc (*Ocimum basilicum*), coriandru (*Coriandrum sativum*), rozmarin (*Rosmarinus officinalis*), salvie (*Salvia officinalis*), fenicul (*Foeniculum vulgare*), chimen (*Carum carvi*), menta (*Mentha spicata*). Tulpinile bacteriene utilizate au fost reprezentate atat de tulpini de referinta cat si de izolate clinice ale principalelor specii implicate in toxiinfectii alimentare: *S. aureus* ATCC 25923, *S. aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 29213 (MRSA), *E. coli* ATCC 25922, *E. coli* ATCC 35218, *E. coli* (izolat clinic BLSE), *Salmonella enteritidis* IC 10872, *Salmonella enteritidis* (izolat clinic BLSE), *Listeria monocytogenes* ATCC 19112, *Bacillus cereus* CIP 5127, *Bacillus cereus* ATCC 11778.

Foliile antimicrobiene de uz alimentar realizabile conform inventiei **inlatura dezavantajele procedeelor cunoscute** prin aceea ca se obtin din solutii 3 – 15 % de alcool polivinilic in apa si 1 – 7 % agent antimicrobian in etanol, prin amestecare in rapoarte 75 / 25 – 95 / 5 si, dupa caz, 0,05 – 2 % agent de compatibilizare de tipul polietilen glicolului. Alcoolul polivinilic utilizat conform inventiei poate avea gradul de hidroliza 80 – 85 %, pentru ambalajele in contact cu alimente fara continut de umiditate si 98 – 99 % pentru variantele in contact cu alimente cu continut de umiditate. Agentul antimicrobian selectat poate fi ulei volatil de cimbru, coriandru sau busuioc.

Procedeu de obtinere a foliilor antimicrobiene de uz alimentar, conform inventiei, consta in obtinerea, intr-o prima etapa, a unei solutii de alcool polivinilic in apa la 40 -70 °C



si 70 - 150 rpm, timp de 1 – 10 ore, pe utilaje uzuale din industria polimerilor. In cea de a doua etapa, se obtine o solutie de agent antimicrobian in etanol, la temperatura ambianta si 70 – 100 rpm. In cea de a treia etapa, se amesteca solutia de polimer cu cea a agentului antimicrobian, in rapoarte prestabilite, la 30 – 50 °C, 75 – 100 rpm, timp de 30 min.-3 ore, dupa care, in cea de a patra etapa a procedeului se formeaza folia antimicrobiana, pe instalatii uzuale in industria de formare de filme din solutii, la 25 – 40 °C, filme din care in final, in cea de a cincea etapa, se confectioneaza prin sudura ambalaje antimicrobiene tip pungi / pungute. Procedeul este redat schematic in fig.nr.1.

In vederea testarii proprietatilor de bariera ale foliilor antimicrobiene de uz alimentar obtinute s-a determinat viteza de transmisie a gazelor prin acestea comparativ cu folii de material plastic in conformitate cu DIN 53380-1 (metoda manometrica). Rezultatele testarii proprietatilor de bariera la gaze sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 1 Permeabilitatea la oxigen

Nr. crt.	Denumire proba	Permeabilitatea la O ₂ (cm ³ /m ² ·zi)
1.	Folie antimicrobiana cu ulei esential de coriandru	376,87
2.	Folie antimicrobiana cu ulei esential de cimbru	228,25
3.	Folie antimicrobiana cu ulei esential de busuioc	1728,82
4.	Folie polietilena (PE)	3463,45



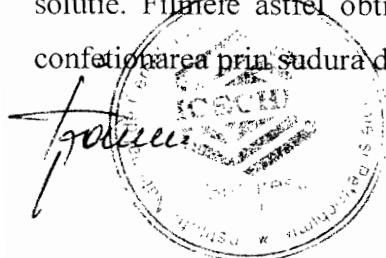
Compozitia si procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Filmele alimentare antimicrobiene pastreaza calitatea alimentelor prin aceea ca elibereaza controlat un agent antimicrobian cu actiune asupra agentilor patogeni specifici alimentelor;
- In functie de tipul de ulei esential incorporat, timpul de eliberare al acestuia este de 7 zile, in cazul variantei cu ulei esential de coriandru, 14 zile pentru cea cu ulei esential de cimbru si 21 – 25 zile pentru tipul cu ulei esential de busuioc;
- Filmele antimicrobiene realizate au proprietati fizico – mecanice (rezistenta la tractiune, alungire la rupere) corespunzatoare utilizarii ca ambalaje alimentare;
- Filmele antimicrobiene au proprietati termice (tranzitie sticloasa) corespunzatoare utilizarii ca ambalaje alimentare;
- Filmele antimicrobiene realizate au proprietati de bariera fata de oxigen, corespunzatoare utilizarii ca ambalaje; bariera cea mai buna la oxigen s-a obtinut pentru folia antimicrobiana cu ulei esential de cimbru ($228,25 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$), urmata de folia antimicrobiana cu ulei esential de coriandru ($376,87 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$)
- Analiza microbiologica a alimentelor in contact cu foliile antimicrobiene a aratat stabilitatea microbiologica a produselor ambalate, mai evidenta la folia cu ulei esential de cimbru.

In continuare se dau 4 exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1

Se realizeaza o solutie 7 % de alcool polivinilic cu GH 99 % in apa, prin incalzire la 55°C si agitare timp de 8 ore cu 150 rpm, intr-un amestecator uzual in domeniu si o solutie 5 % de ulei esential de cimbru in etanol prin amestecare la temperatura ambianta si 70 rpm timp de 10 min. Cele doua solutii astfel obtinute se amesteca in raportul 90 /10, la 40°C , 100 rpm, timp de 2 ore. In solutia rezultata se adauga 1,2 % polietilen glicol dupa care aceasta este folosita pentru formarea filmului antimicrobian cu ulei esential de cimbru prin depunere la o temperatura de 35°C intr-o instalatie uzuala de format filme polimerice din solutie. Filmele astfel obtinute au proprietati conforme cu tabelul 2 si se folosesc pentru confectiunea prin sudura de ambalaje tip pungi / pungute pentru industria alimentara.



Tabelul 2 Proprietatile filmului antimicrobian cu ulei esential de cimbru

Proprietate	Metoda de determinare	Valoare
Rezistenta la traciune, daN/cm ²	ASTM D 638	572,59
Alungire la rupere, %	ASTM D 638	132,59
Tranzitie sticloasa, °C	DSC / 2 treceri / 10°C min. ⁻¹	72,2
Opacitate, %	ASTM D 1003 -11	3,27

Exemplul 2

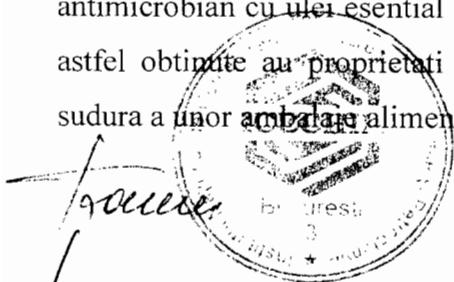
Se realizeaza o solutie 7,5 % de alcool polivinilic cu GH 99 % in apa prin incalzire la 60 °C si agitare timp de 10 ore cu 150 rpm, intr-un amestecator uzual in domeniu si o solutie 4,75 % ulei esential de busuioc in etanol prin amestecare la temperatura ambianta si 70 rpm timp de 10 min. Cele doua solutii astfel obtinute se amesteca in raportul 85 /15 , la 50 °C, 100 rpm, timp de 30 min. Solutia astfel obtinuta este folosita pentru formarea filmului antimicrobian cu ulei esential de busuioc prin depunere la o temperatura de 45 °C. Filmele astfel obtinute, au proprietati conforme cu tabelul 3 si se folosesc pentru confectionarea prin sudura de ambalaje alimentare tip pungi / pungute.

Tabelul 3 Proprietatile filmului antimicrobian cu ulei esential de busuioc

Proprietate	Metoda de determinare	Valoare
Rezistenta la traciune, MPa	ASTM D 638	531,03
Alungire la rupere, %	ASTM D 638	138,75
Tranzitie sticloasa, °C	DSC / 2 treceri / 10°C min. ⁻¹	79,2
Opacitate, %	ASTM D 1003 -11	2,9

Exemplul 3

Se realizeaza, o solutie 6 % de alcool polivinilic cu GH 99 % in apa prin incalzire la 50 °C si agitare timp de 8 ore cu 150 rpm, intr-un amestecator uzual in domeniu si o solutie 4,76 % de ulei esential de coriandru in etanol prin amestecare la temperatura ambianta si 70 rpm timp de 10 min. Cele doua solutii astfel obtinute se amesteca in raportul 91 /9 , la 40 °C, 80 rpm, timp de 30 min. Solutia astfel obtinuta este folosita pentru formarea filmului antimicrobian cu ulei esential de coriandru prin depunere la o temperatura de 45 °C. Filmele astfel obtinute au proprietati conforme cu tabelul 4 si se folosesc la confectionarea prin sudura a unor ambalaje alimentare tip pungi / pungute.



Tabelul 4 Proprietatile filmului antimicrobian cu ulei esential de coriandru

Proprietate	Metoda de determinare	Valoare
Rezistenta la tractiune, MPa	ASTM D 638	529,18
Alungire la rupere, %	ASTM D 638	131,82
Tranzitie sticloasa, °C	DSC / 2 treceri / 10°C min. ⁻¹	79,9
Opacitate, %	ASTM D 1003 -11	2,4

Exemplul 4

Se realizeaza, din filmele antimicrobiene obtinute in Exemplele 1,2 si 3, ambalaje de 10 cm² pentru testarea filmelor in contact cu produse alimentare care au perioada de valabilitate diferita. Astfel, pentru produsul de panificatie s-au folosit cate 5 folii antimicrobiene, cu suprafata de 10 cm² si o folie martor, destinate pastrarii produsului timp de 9 zile, la temperatura camerei (22°C). Pentru produsul de origine animala s-au folosit 3 folii cu suprafata de 10 cm², si o folie martor, destinate pastrarii produsului timp de 44 zile, in conditii de refrigerare (4°C). Rezultatele sunt prezentate in tabelele 5 si 6.

Tabelul 5 Inocuitatea produsului de panificatie ambalat pe parcursul depozitarii la 22°C

Probe	Numarul de drojdi si mucegaiuri ufc/g (incubare 25°C)		
	48 h	120 h (5 zile)	216 h (9 zile)
Martor	< 10	3,5 x 10 ³	5,2 x 10 ⁴
P1 (busuioc)	< 10	< 10	5,5 x 10 ²
P2 (coriandru)	< 10	1,8 x 10 ²	2,4 x 10 ⁴
P3 (cimbru)	< 10	< 10	2,0 x 10 ²

Tabelul 6 Caracteristicile microbiologice si fizico – chimice ale produsului de origine animala ambalat dupa 28 de zile de depozitare

Proba	Indicatori microbiologici						Indicatori conservabilitate		
	<i>E. coli</i> ufc/g	<i>B. cereus</i> ufc/g	<i>Stafilococi coagulaza pozitivi</i> ufc/g	<i>Salmonella</i> /25g	Numar total de germeni ufc/g	Drojdi si mucegaiuri ufc/g	a _w	U%	pH
Martor	<10	absent	absent	absent	8,7 x 10 ⁵	<10	0,746	13	6,89
S1 (busuioc)	<10	absent	absent	absent	8,1 x 10 ⁴	<10	0,744	12,7	6,90
S2 (coriandru)	<10	absent	absent	absent	4,2 x 10 ⁵	<10	0,738	12,7	6,98
S3 (cimbru)	<10	absent	absent	absent	1,4 x 10 ⁵	<10	0,728	12,8	6,91

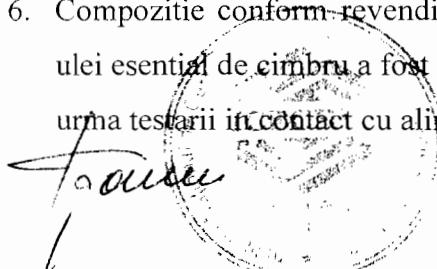
a_w-activitatea apei; U%- umiditate

ICECRI

Rulia antimicrobiana cu ulei esential de cimbru a fost selectionata ca avand cea mai buna stabilitate microbiologica.

Revendicari

1. Compozitie pentru obtinerea de filme antimicrobiene pentru ambalaje alimentare caracterizata prin aceea ca este formata din solutie apoasa 3% - 15% alcoolpolivinilic, solutie 1 %- 7% agent antimicrobian in etanol si dupa caz, 0,05% – 2% compatibilizant.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca raportul de amestecare a solutiilor de polimer si agent antimicrobian este cuprins intre 75 / 25 – 95 / 5.
3. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca alcoolul polivinilic poate avea gradul de hidroliza 99 % sau 80 – 85 %.
4. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca uleiul esential cu actiune antimicrobiana poate fi de cimbru, busuioc sau coriandru.
5. Procedeu pentru realizarea compozitiei conform revendicarilor 1 – 4 caracterizata prin aceea ca se realizeaza, intr-o prima etapa, o solutie de alcool polivinilic in apa la 40 - 70 °C si 70 - 150 rpm timp de 1 – 10 ore, pe utilaje uzuale din industria polimerilor, apoi in cea de a doua etapa, se obtine la temperatura ambianta si 70 – 100 rpm o solutie de agent antimicrobian in etanol, apoi, in cea de a treia etapa se amesteca in rapoarte prestabilite, la 30 – 50 °C, 75 – 100 rpm, timp de 30 min. – 3 ore, solutia de polimer cu cea a uleiului esential cu actiune antimicrobiana, dupa care in cea de a patra etapa a procedeului se formeaza filmul antimicrobian, pe instalatii uzuale in industria de formare filme din solutii, la 25 – 40 °C, filme din care in final, in cea de a cincea etapa, se confectioneaza, prin sudura, ambalaje antimicrobiene tip pungi / pungute.
6. Compozitie conform revendicarilor 1-4 caracterizata prin aceea ca folia antimicrobiana cu ulei esential de cimbru a fost selectionata ca avand cea mai buna stabilitate microbiologica, in urma testarii in contact cu alimentele.



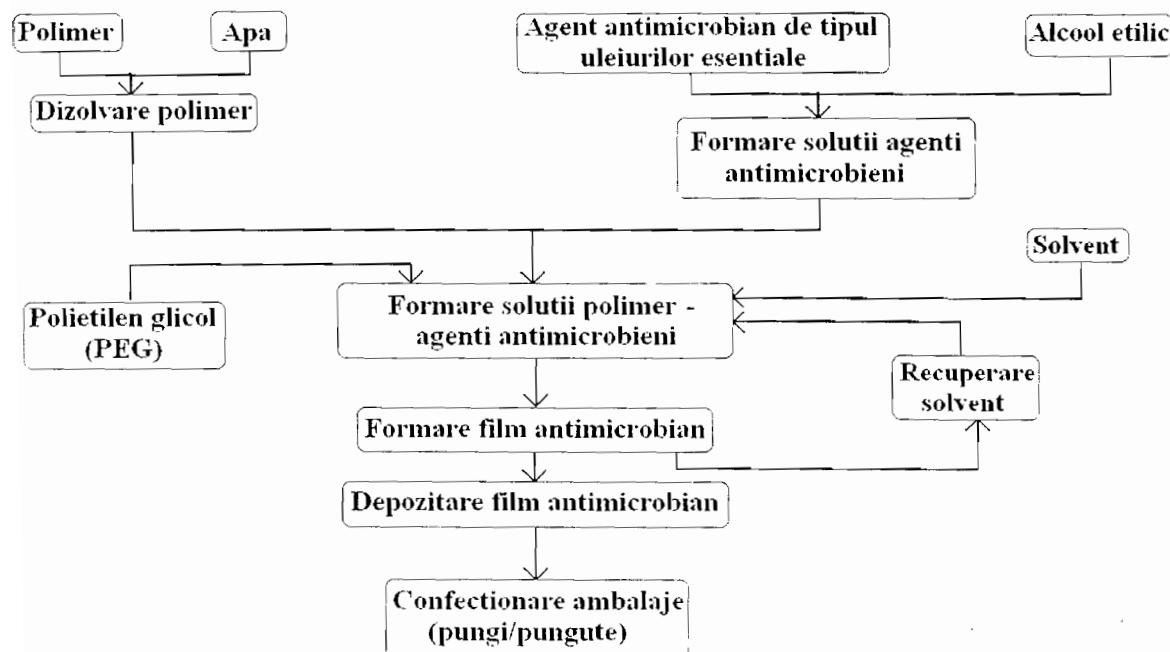


Figura nr.1

