



(11) **RO 128620 B1**

(51) **Int.Cl.**

B29D 7/01 (2006.01),
A01N 31/08 (2006.01),
A01N 25/34 (2006.01),
A01N 65/42 (2009.01),
B32B 27/18 (2006.01),
C08L 101/08 (2006.01),
A01N 41/08 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **29/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2016** BOPI nr. **3/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2013 BOPI nr. **7/2013**

(73) Titular:
• **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 BAIA DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ANTON LILIANA RODICA ELENA,
BD.RÂMNICU SĂRAT NR.29, BL.11 A1,
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.BODEȘTI NR.9,
BL.29 A, SC.A, ET.6, AP.25, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PETRACHE MARIUS, STR.LAURILOR
NR.2, BL.35 A, 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 K.KEPLER NR.4, BL.1,
SC.A, ET.5, AP.20, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MUSTĂȚEA GABRIEL SORIN,
STR.DOROBANȚI NR.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.O 3, 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. OLTENIA NR.78,
BL.200 OP, SC.2, ET.4, AP.8, CRAIOVA, DJ,
RO;**
• **DRACEA NICOLETA OLGUȚA,
STR. ION NECULCE NR.72, CORP C+D,
AP.3, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**PEREZ-PEREZ C., REGALADO-
GONZALEZ C., RODRIGUEZ- RODRIGUEZ
C. A., BARBOSA-RODRIGUEZ J. R.,
VILLASENOR- ORTEGA F.,
"INCORPORATION OF ANTIMICROBIAL
AGENTS IN FOOD PACKAGING FILMS
AND COATINGS", ADVANCES IN
AGRICULTURAL AND FOOD
BIOTECHNOLOGY, PP. 193-216, INDIA,
2006; US 2003215589 (A1)**

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

Examinator: **TEODORESCU DANIELA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivată, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acesteia

RO 128620 B1

1 Invenția se referă la folii/filme antimicrobiene de uz alimentar, și la un procedeu de
realizare a acestora.

3 Pentru protejarea calității alimentelor, practica din domeniu cunoaște, în ultima peri-
oadă, următoarele două categorii de ambalaje alimentare: ambalaje active și ambalaje inteli-
5 gente. Ambalajele active sunt acele ambalaje care conțin înglobați, acoperiți sau imobilizați
pe suprafața acestora agenți antimicrobieni care, prin eliberare controlată sau contactul
7 direct cu microorganismele, schimbă condițiile din ambalaj și păstrează calitatea alimentelor
pe o perioadă de timp cel puțin egală cu durata de viață a alimentului [Raija Alivenainen,
9 "*Novel food packaging techniques*", Woodhead Pub. Ltd, Cambridge, England, CRP
Press, 2003, Boca Raton, Dong Cha, "*Biopolymer - Based Antimicrobial Packaging:
11 A Review*", Critical Reviews In Food Science and nutrition, Vol. 44, Number 4, 2004,
pp. 223-237 (15)]

13 Ambalajele active (punguțe, folii) se realizează în baza unuia dintre următoarele prin-
cipii: folosirea de absorberi ("scavenger") prin care sunt îndepărtați din sistem compușii peri-
15 culoși pentru alimente, de tipul oxigen, CO₂, etilenă, vapori de apă etc.; crearea de sisteme
cu eliberare controlată ("releasing system") a substanței active reprezentată de compuși de
17 tipul CO₂, antioxidanți, conservanți, în spațiul ambalajului, în scopul protejării alimentelor;
crearea de sisteme de tip autoîncălzire, autorăcire, conservare.

19 Cerința de materiale cu proprietăți antimicrobiene este în continuă creștere, dată fiind
necesitatea înlocuirii conservanților chimici folosiți pentru prelungirea stabilității la depozitare
21 și păstrarea calității acestora. Datorită percepției negative a consumatorilor față de prezer-
vanții artificiali, atenția s-a îndreptat în ultimii ani către uleiurile esențiale din plante, ale căror
23 proprietăți antimicrobiene și lipsă de toxicitate sunt unanim recunoscute. Din acest motiv,
oferta de materiale ecologice, naturale, cu acțiune antimicrobiană, este din ce în ce mai
25 bogată.

 Ambalajele antimicrobiene se pot realiza prin: încorporarea agenților antimicrobieni
27 volatili sau nevolatili în materialul din care se confecționează ambalajul/acoperirea, sau
adsorbirea agenților antimicrobieni pe suprafața ambalajului/imobilizarea, prin legături ionice
29 sau covalente, a agenților antimicrobieni de către polimerul folosit la confecționarea ambala-
jelor active/folosirea de polimeri cu acțiune antimicrobiană, cum sunt chitosanul, nylonul.

31 În scopul realizării de folii, brevetul **RO 105817** prezintă un procedeu conform căruia
se realizează o compoziție de PVC plastifiat, ce are proprietăți ignifuge și nu degajă compuși
33 toxici la ardere. În brevetul **RO 110248** se prezintă o invenție privind realizarea unei folii ade-
zive la cald, dintr-o rășină sintetică bisfenolică. Obținerea de folii din cauciuc regenerat este
35 prezentată în brevetul **RO 113647**, iar în brevetul **RO 119304** se realizează o folie din poli-
olefine, care se folosește la protecția anticorozivă temporară a suprafețelor feroase și nefe-
37 roase, datorită proprietăților ei anticorozive, și se folosesc pentru hidroizolații în construcții
civile sau industriale. Foliile care se pot fabrica în baza acestor invenții nu au proprietăți
39 antimicrobiene și nu se pot folosi pentru confecționarea ambalajelor alimentare.

 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor folii antimicro-
41 biene pentru ambalaje alimentare, care păstrează calitatea alimentelor prin aceea că elibe-
rează controlat un agent antimicrobian cu acțiune asupra agenților patogeni specifici alimen-
43 telor, și sunt biodegradabile. Agentul antimicrobian a fost selectat în urma testării a 8 uleiuri
esențiale, obținute prin distilare cu apă și abur din următoarele plante aromatice: cimbru
45 (*Thymus vulgaris*), busuioc (*Ocimum basilicum*), coriandru (*Corinadrum sativum*), rozmarin
(*Rosmarinus officinalis*), salvie (*Salvia officinalis*), fenicul (*Foeniculum vulgare*), chimen
47 (*Carum carvi*), mentă (*Mentha spicata*). Tulpinile bacteriene utilizate au fost reprezentate atât

RO 128620 B1

de tulpini de referință, cât și de izolate clinice ale principalelor specii implicate în toxiinfecții 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. 1
3
5

Foliile antimicrobiene de uz alimentar, realizate conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că se obțin din soluții de 3...15% de alcool polivinilic în apă și 1...7% agent antimicrobian în etanol, prin amestecare în rapoarte de 75/25...95/5 și, după caz, 0,05...2% agent de compatibilizare, de tipul polietilenglicolului. Alcoolul polivinilic utilizat conform invenției poate avea gradul de hidroliză 80...85%, pentru ambalajele în contact cu alimente fără conținut de umiditate, și 98...99%, pentru variantele în contact cu alimente cu conținut de umiditate. Agentul antimicrobian este selectat dintre ulei volatil de cimbru, coriandru sau busuioc. 7
9
11
13

Procedeul de obținere a foliilor antimicrobiene de uz alimentar, conform invenției, constă în obținerea, într-o primă etapă, a unei soluții de alcool polivinilic în apă la 40...70°C și 70...150 rot/min, timp de 1...10 h, pe utilaje uzuale din industria polimerilor. În cea de-a doua etapă, se obține o soluție de agent antimicrobian în etanol, la temperatură ambiantă și 70...100 rot/min. În cea de-a treia etapă, se amestecă soluția de polimer cu cea a agentului antimicrobian, în rapoarte prestabilite, la 30...50°C, 75...100 rot/min, timp de 30 min...3 h, după care, în cea de-a patra etapă a procedurii, se formează folia antimicrobiană, pe instalații uzuale în industria de formare de filme din soluții, la 25...40°C, filme din care, în final, în cea de-a cincea etapă, se confecționează prin sudură ambalaje antimicrobiene tip pungă/punguțe. Procedeul este redat schematic în figură. 15
17
19
21
23

Compoziția și procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- filmele alimentare antimicrobiene păstrează calitatea alimentelor prin aceea că eliberează controlat un agent antimicrobian cu acțiune asupra agenților patogeni specifici alimentelor; 25
27

- în funcție de tipul de ulei esențial încorporat, timpul de eliberare al acestuia este de 7 zile, în cazul variantei cu ulei esențial de coriandru, 14 zile - pentru cea cu ulei esențial de cimbru, și 21...25 zile - pentru tipul cu ulei esențial de busuioc; 29

- filmele antimicrobiene realizate au proprietăți fizico-mecanice (rezistență la tracțiune, alungire la rupere) corespunzătoare utilizării ca ambalaje alimentare; 31

- filmele antimicrobiene au proprietăți termice (tranziție sticloasă) corespunzătoare utilizării ca ambalaje alimentare; 33

- filmele antimicrobiene realizate au proprietăți de barieră față de oxigen, corespunzătoare utilizării ca ambalaje; bariera cea mai bună la oxigen s-a obținut pentru folia antimicrobiană cu ulei esențial de cimbru ($228,25 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$), urmată de folia antimicrobiană cu ulei esențial de coriandru ($376,87 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$); 35
37

- analiza microbiologică a alimentelor în contact cu foliile antimicrobiene a arătat stabilitatea microbiologică a produselor ambalate, mai evidentă la folia cu ulei esențial de cimbru. 39
41

În vederea testării proprietăților de barieră ale foliilor antimicrobiene de uz alimentar obținute, s-a determinat viteza de transmisie a gazelor prin acestea, comparativ cu folii de material plastic în conformitate cu DIN 53380-1 (metoda manometrică). 43

Rezultatele testării proprietăților de barieră la gaze sunt prezentate în tabelul 1, care afișează permeabilitatea la oxigen a foliilor obținute. 45

Tabelul 1

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

În continuare se dau 4 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Se realizează o soluție 7% de alcool polivinilic cu GH 99% în apă, prin încălzire la 55°C și agitare timp de 8 h, cu 150 rot/min, într-un amestecător uzual în domeniu, și o soluție 5% de ulei esențial de cimbru în etanol, prin amestecare la temperatura ambiantă și 70 rot/min, timp de 10 min. Cele două soluții astfel obținute se amestecă în raportul 90/10, la 40°C, 100 rot/min, timp de 2 h. În soluția rezultată se adaugă 1,2% polietilenglicol, după care aceasta este folosită pentru formarea filmului antimicrobian cu ulei esențial de cimbru, prin depunere la o temperatură de 35°C într-o instalație uzuală de format filme polimerice din soluție. Filmele astfel obținute au proprietăți conforme cu tabelul 2, care prezintă proprietățile filmului antimicrobian cu ulei esențial de cimbru, și se folosesc pentru confecționarea prin sudură de ambalaje tip pungi/punguțe pentru industria alimentară.

Tabelul 2

Proprietate	Metoda de determinare	Valoare
Rezistență la tracțiune, daN/cm ²	ASTM D 638	572,59
Alungire la rupere, %	ASTM D 638	132,59
Tranziție sticloasă, C	DSC/2 treceri/10°C min ⁻¹	72,2
Opacitate, %	ASTM D 1003-11	3,27

Exemplul 2

Se realizează o soluție 7,5% de alcool polivinilic cu GH 99% în apă, prin încălzire la 60°C și agitare timp de 10 h, cu 150 rot/min, într-un amestecător uzual în domeniu, și o soluție 4,75% ulei esențial de busuioc în etanol, prin amestecare la temperatura ambiantă și 70 rot/min, timp de 10 min. Cele două soluții astfel obținute se amestecă în raportul 85/15, la 50°C, 100 rot/min, timp de 30 min. Soluția astfel obținută este folosită pentru formarea filmului antimicrobian cu ulei esențial de busuioc, prin depunere la o temperatură de 45°C. Filmele astfel obținute au proprietăți conforme cu tabelul 3, care prezintă proprietățile filmului antimicrobian cu ulei esențial de busuioc, și se folosesc pentru confecționarea prin sudură de ambalaje alimentare tip pungi/punguțe.

Tabelul 3

Proprietate	Metodă de determinare	Valoare
Rezistență la tracțiune, MPa	ASTM D 638	531,03
Alungire la rupere, %	ASTM D 638	138,75
Tranziție sticloasă, °C	DSC/2 treceri/10°C min ⁻¹	79,2
Opacitate, %	ASTMD1003-11	2,9

Exemplul 3

Se realizează o soluție 6% de alcool polivinilic cu GH 99% în apă, prin încălzire la 50°C și agitare timp de 8 h, cu 150 rot/min, într-un amestecător uzual în domeniu, și o soluție 4,76% de ulei esențial de coriandru în etanol, prin amestecare la temperatura ambiantă și 70 rot/min, timp de 10 min. Cele două soluții astfel obținute se amestecă în raportul 91/9, la 40°C, 80 rot/min, timp de 30 min. Soluția astfel obținută este folosită pentru formarea filmului antimicrobian cu ulei esențial de coriandru, prin depunere la o temperatură de 45°C. Filmele astfel obținute au proprietăți conforme cu tabelul 4, care prezintă proprietățile filmului antimicrobian cu ulei esențial de coriandru, și se folosesc la confecționarea prin sudură a unor ambalaje alimentare tip pungi/punguțe.

Tabelul 4

Proprietate	Metodă de determinare	Valoare
Rezistență la tracțiune, MPa	ASTM D 638	529,18
Alungire la rupere, %	ASTM D 638	131,82
Tranziție sticloasă, C	DSC/2 treceri/10°C min ⁻¹	79,9
Opacitate, %	ASTMD 1003-11	2,4

Exemplul 4

Se realizează, din filmele antimicrobiene obținute în exemplele 1, 2 și 3, ambalaje de 10 cm², pentru testarea filmelor în contact cu produse alimentare care au perioada de valabilitate diferită. Astfel, pentru produsul de panificație s-au folosit câte 5 folii antimicrobiene, cu suprafața de 10 cm², și o folie martor, destinate păstrării produsului timp de 9 zile la temperatura camerei (22°C). Pentru produsul de origine animală s-au folosit 3 folii cu suprafața de 10 cm² și o folie martor, destinate păstrării produsului timp de 44 de zile, în condiții de refrigerare (4°C). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5, care arată inocuitatea produsului de panificație ambalat pe parcursul depozitării la 22°C, și în tabelul 6, care prezintă caracteristicile microbiologice și fizico-chimice ale produsului de origine animală ambalat după 28 de zile de depozitare.

Tabelul 5

Probe	Numărul de drojdii și 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
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

RO 128620 B1

Tabelul 6

Probă	Indicatori microbiologici						Indicatori conservabilitate		
	E. coli ufc/g	B. cereus ufc/g	Stafilococi coagulaza pozitivi ufc/g	Salmonel la /25g	Număr total de germeni ufc/g	Drojdii și mucegaiuri ufc/g	aw	U%	pH
Martor	< 10	absent	absent	absent	$8,7 \times 10^5$	< 10	0,746	13	6,89
SI (busuioc)	< 10	absent	absent	absent	$8,1 \times 10^4$	< 10	0,744	12,7	6,90
S2 (coriandru)	< 10	absent	absent	absent	$4,2 \times 10^5$	< 10	0,738	12,7	6,98
S3 (cimbru)	< 10	absent	absent	absent	$1,4 \times 10^5$	< 10	0,728	12,8	6,91

a_w - activitatea apei; U%- umiditate

Folia antimicrobiană cu ulei esențial de cimbru a fost selecționată ca având cea mai bună stabilitate microbiologică.

	1
Revendicări	3
1. Compoziție pentru obținere de filme antimicrobiene pentru ambalaje alimentare, caracterizată prin aceea că este formată din 3...15% soluție apoasă alcool polivinilic, 1...7% soluție agent antimicrobian în etanol și, după caz, 0,05...2% compatibilizant.	5
2. Compoziție conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că raportul de amestecare a soluțiilor de alcool polivinilic și agent antimicrobian este cuprins în intervalul 75/25...95/5.	7
3. Compoziție conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că alcoolul polivinilic are grad de hidroliză 99% sau 80...85%.	9
4. Compoziție conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că uleiul esențial cu acțiune antimicrobiană este selectat dintre cimbru, busuioc și coriandru.	11
5. Procedeu pentru realizarea unei compoziții definite în revendicările 1...4, caracterizat prin aceea că se realizează, într-o primă etapă, o soluție de alcool polivinilic în apă la 40...70°C și cu amestecare cu 70...150 rot/min, timp de 1...10 h, pe utilaje uzuale din industria polimerilor, apoi, în cea de-a doua etapă, se obține, la temperatura ambiantă și cu amestecare cu 70...100 rot/min, o soluție de agent antimicrobian în etanol, apoi, în cea de-a treia etapă, se amestecă în rapoarte prestabilite, la o temperatură de 30...50°C, cu 75...100 rot/min, timp de 30 min...3 h, o soluție de polimer cu ulei esențial cu acțiune antimicrobiană, după care, în cea de-a patra etapă, se formează un film antimicrobian, pe instalații uzuale în industria de formare filme din soluții, la o temperatură de 25...40°C, filme din care, în final, în cea de-a cincea etapă, se confecționează, prin sudură, ambalaje antimicrobiene tip pungă/punguțe.	13
6. Procedeu conform revendicării 5, caracterizat prin aceea că folia antimicrobiană cu ulei esențial de cimbru a fost selecționată ca având cea mai bună stabilitate microbiologică, în urma testării în contact cu alimentele.	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27

(51) Int.Cl.

B29D 7/01 (2006.01),
A01N 31/08 (2006.01),
A01N 25/34 (2006.01),
A01N 65/42 (2009.01),
B32B 27/18 (2006.01),
C08L 101/08 (2006.01),
A01N 41/08 (2006.01)

