



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00132**

(22) Data de depozit: **07/02/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

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

(72) Inventatori:
• **PÂSLARU ELENA, SAT GÂRBEȘTI,
TIBANA, IS, RO;**
• **MUNTEANU SILVESTRU BOGDĂNEL,
STR. GRĂDINARI NR. 15, IAȘI, IS, RO;**

• **DUMITRIU RALUCA PETRONELA,
STR.PROF.PAUL NR.11, BL.39/I, SC.B,
AP.2, IAȘI, IS, RO;**
• **VASILE CORNELIA, STR.PANTELIMON
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2006/053403 A2;
SIRIPORN THEAPSAK & ALL.,
**"PREPARATION OF CHITOSAN-COATED
POLYETHYLENE PACKAGING FILMS BY
DBD PLASMA TREATMENT",**
ACS APPL. MATER. INTERFACES,
VOL. 4 (5), PP. 2474-2482, 2012

(54) **PROCEDEU ȘI COMPOZIȚIE DE OBȚINERE A UNUI
MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT BIOACTIV**



RO 128740 B1

1 Invenția se referă la un procedeu și la o compoziție de obținere a unui material compozit
stratificat bioactiv, pe bază de polietilenă (PE) și chitosan/vitamina E, având ca rezultat un
3 material cu proprietăți bioactive multiple, atât proprietăți antimicrobiene, cât și antioxidante,
destinat ambalării alimentelor și pentru uz medical.

5 Polietilena (PE) este cel mai utilizat film polimeric în industria ambalajelor, deoarece
oferă următoarele avantaje [S. Nur Dirim, H. Özlem Özden, A. Bayindirh, A. Esin,
7 ***Modification of water vapour transfer rate of low density polyethylene films for food
packaging, Journal of Food Engineering, 63 (2004) 9-13***]: prezintă proprietăți mecanice și
9 termice bune, se prelucrează ușor, are permeabilitate redusă la vapori de apă etc. Chiar dacă
PE deține o serie de caracteristici care o fac superioară altor materiale polimerice în anumite
11 aplicații, pentru a lărgi domeniul de aplicabilitate al acestui polimer sunt necesare o serie de
pretratamente. Polietilena este frecvent modificată la suprafață, pentru a dobândi caracteristici
13 de suprafață speciale, precum umectabilitate, proprietăți antibacteriene, antioxidante etc. [W.
Pasanphan, S. Chirachanchai, ***Polyethylene film surface functionalized with chitosan via
y-ray irradiation in aqueous system: An approach to induce copper(II) ion adsorptivity
15 on PE, Reactive and Funcțional Polymers, 68 (2008) 1231-1238***; Sho Yamagami, Wataru
Kanama, Kazunori Yamada, ***Adhesion of Polyethylene Plates Photografted with
Methacrylic Acid and Acrylic Acid with Enzymatically Modified Chitosan Solutions and
17 X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Failed Surfaces, Journal of
Applied Polymer Science, 121, (2011), 939-950***; J. C. Eriksson, C. G. Golander, A. Baszkin,
L. Terminassiansaraga, ***Characterization of $KMnO_4$, H_2SO_4 -oxidized polyethylene surfaces
21 by means of ESCA and Ca-45(2+) adsorption, Journal of Colloids and Interface Science,
100, (1984), 381-392***; R. Larsson, J.C. Eriksson, P. Olsson, ***Effects of surface localized
23 sulfate groups on the clotting time in plasma, Thrombosis Research, 14, (1979), 941-952***;
C. H. Lin, J. C. Lin, C. Y. Chen, C. Y. Cheng, X. Z. Lin, J. J. Wu, ***Feasibility evaluation of
25 chitosan coatings on polyethylene tubing for biliary stent applications, Journal of
Applied Polymer Science, 97, (2005), 893-902***].

27 Pentru a ajusta proprietățile de suprafață ale poliiolefinelor, fără o modificare a
proprietăților în volum, s-au aplicat o largă varietate de metode, precum: chimia oxidativă,
29 tratamentul în flacără, descărcarea corona, tratamentele în plasmă de oxigen, fotogrefarea sau
grefarea utilizând radiații de energie înaltă și diferite procedee de amestecare. Ideea de bază
31 a acestor metode este aceea de a introduce pe suprafață grupări polare precum carbonil,
hidroxil și grupări carboxilice, în scopul de a crește energia de suprafață a acestora [Jung H.
33 Han, Yachuan Zhang, Roberto Buffo, ***Chapter 4 - Surface chemistry of food, packaging
and biopolymer materials in: Innovations in Food Packaging, Jung H. Han (Ed.), Elsevier
35 Academic Press, San Diego, California, USA, 2005***].

37 Cele mai simple metode la nivel de laborator implică oxidările chimice în soluție ale
suprafeței polimerice, de exemplu, cu trioxid de crom, hipoclorit de potasiu sau permanganat
39 de potasiu în acid sulfuric concentrat [J. C. Eriksson, C. G. Golander, A. Baszkin, L.
Terminassiansaraga, ***Characterization of $KMnO_4$, H_2SO_4 -oxidized polyethylene surfaces
41 by means of ESCA and Ca-45(2+) adsorption, Journal of Colloids and Interface Science,
100, (1984), 381-392***; R. Larsson, J.C. Eriksson, P. Olsson, ***Effects of surface localized
43 sulfate groups on the clotting time in plasma, Thrombosis Research, 14, (1979), 941-952***],
care sunt relativ simple, dar se utilizează reactivi chimici toxici, cu impact asupra mediului
45 ambiant, ceea ce face ca aceste metode să fie nedorite pentru aplicații comerciale.

Tratamentul cu descărcarea corona este probabil una dintre cele mai utilizate tehnici din industrie, datorită procesului relativ simplu, care permite un tratament de suprafață într-o singură etapă [C. Q. Sun, D. Zhang, L. C. Wadsworth, *Corona Treatment of Polyolefin Films-A Review*, *Advances in Polymer Technology*, 18, (1999), 171-180; C.Y. Kim, J. Evans, D.A.I. Goring, *Corona-induced autohesion of polyethylene*, *Journal of Applied Polymer Science*, 115,(1971), 1365-1375; A. R. Blythe, D. Bnggs, C. R. Kendall, D. G. Rance, V. J. I. Zichy, *Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion*, *Polymer*, 19, (1978), 1273-1278; J. A. Lanauze, D. L. Myers, *Ink adhesion on corona-treated polyethylene studied by chemical derivatization of surface funcțional groups*, *Journal of Applied Polymer Science*, 40, (1990), 595-611]. Mai mult, această metodă este convenabilă în mod particular deoarece se poate realiza în aer. În funcție de presiunea de operare, se pot distinge două tipuri de procese: tratamentul corona, care corespunde unei plasmă care operează la presiune atmosferică, și tehnici de descărcări luminoase, care se realizează la presiune redusă.

Cu ajutorul tratamentului corona este posibilă funcționalizarea suprafețelor materialelor polimerice, care are ca rezultat implantarea de grupări active la suprafață, fără utilizarea de solvenți sau chimicale. În contrast cu metodele chimice, tratamentul corona poate fi considerat un proces prietenos mediului, care garantează o calitate superioară a materialului, cu cost și pierderi tehnologice minime.

În cazul filmelor de PE, interacțiunea cu plasma descărcării corona și expunerea la aer induc formarea de radicali sau grupări active (în special grupe care conțin oxigen - carbonilice, carboxilice, hidroxilice, esterice, eterice) pe suprafața filmului poliolenic. Grupările nou formate inițiază reacții chimice cu substanțe care sunt aduse în contact cu materialul [J. A. Lanauze, D. L. Myers, *Ink adhesion on corona-treated polyethylene studied by chemical derivatization of surface funcțional groups*, *Journal of Applied Polymer Science*, 40, (1990), 595-611; Q. Sun, D. Zhang, L. C. Wadsworth, *Mechanism of Corona Treatment of Polyolefin Films*, *Polymer Engineering and Science*, 38, (1998), 965-970; D. K. Owens, *Mechanism of corona-induced self-adhesion of polyethylene film*, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, (1975), 265-271]. În documentul **WO 2006/053403 A2** se dezvăluie un procedeu pentru obținerea unui ambalaj polimeric cu tratarea suprafeței prin descărcare corona, și care are depus pe una dintre suprafețe un strat de chitosan. Aceeași temă este tratată și în articolul "Preparation of Chitosan-Coated Polyethylene Packaging Films by DBD Plasma Treatment" [D2: Siriporn Theapsak & all, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4 (5), pp. 2474-2482].

Procedeu de obținere a unui material compozit stratificat, conform invenției, are loc într-o primă etapă în care se activează suprafața filmelor de polietilenă prin tratarea în plasma descărcării corona, în atmosferă de aer, apoi în a doua etapă se imersează filmele activate, fie într-o soluție de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarboiimidă și N-hidroxisuccinimidă, într-un raport molar de 7:1, fie într-o soluție de N,N'-carbonildiimidazol cu o concentrație 20 mM în etanol, după care filmele astfel activate sunt acoperite prin electropulverizare, în care distanța dintre vârful acului și colector este de 6 cm, debitul de 0,2 ml/h, tensiunea de 27 kV, cu o compoziție formată dintr-o soluție de 2,5% chitosan și 0,5% vitamina E în 70% soluție acid acetic, apoi uscate în vid la o temperatură de 40°C, acoperirea având o grosime de 10...15 μm, din care rezultă un compozit stratificat, folosit pentru confecționarea ambalajelor alimentare cu activitate de inhibare asupra *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli* și *Listeria monocytogenes*.

RO 128740 B1

1 Compoziția pentru obținerea materialului compozit stratificat, pe bază de polietilenă și
chitosan, este constituită dintr-un film de polietilenă cu grosimea de 0,02 mm și o acoperire strat
3 cu grosimea de 10...15 μm, format din amestec 99,5% chitosan și 0,5% vitamina E, depus din
soluție prin electropulverizare.

5 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 6 - necesită un număr redus de faze de realizare, fără manipulări suplimentare;
- 7 - nu se modifică proprietățile de volum al filmului polimeric, aceasta înseamnă că se
păstrează proprietățile mecanice și termice bune ale foliilor;
- 8 - rezultă filme cu proprietăți bioactive (antimicrobiene) și antioxidante.

9 În continuare se prezintă două exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile
11 ce reprezintă:

12 - fig. 1, spectrele XPS de înaltă rezoluție pentru carbon (C1s), înregistrate pentru
13 probele: a) PE (martor); b) PE tratată corona; c) PE acoperită cu CHT/VE; d) PE tratată corona
și acoperită CHT/VE; e) PE tratată corona, activată cu EDC + NHS și acoperită cu CHT/VE;

14 - fig. 2, raportul atomic N-C=O/C-NH₂ pentru probele de PE tratate corona, activate cu
15 EDC + NHS și acoperite cu CHT/VE;

16 - fig. 3, raportul atomic N-C=O/C-NH₂ pentru probele de PE tratate corona, activate cu
17 CDI și acoperite cu CHT/VE;

18 - fig. 4, aspecte microscopice ale coloniilor de bacterii *Escherichia Coli* cultivate în
19 absența (ATCC) și în prezența filmelor de PE acoperite cu CHT/VE (PEcorona/EDC + NHS,
21 CHT + VE).

22 Procedeu conform invenției, de obținere a compozitelor stratificate bioactive, este un
23 procedeu în două etape, și anume:

24 I) activarea în plasma descărcării corona a filmelor de polietilenă, descărcarea
25 realizându-se între doi electrozi în aer,

26 II) după activarea corona, filmele de PE sunt imersate în soluția a doi agenți de cuplare,
27 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă (EDC) și N-hidroxisuccinimidă (NHS), de
concentrație 75 mM EDC + 15 mM NHS în apă, în raport 7:1, sau CDI (N,N'-carbonildiimidazol)
28 de concentrație 20 mM în etanol, după care filmele astfel activate sunt acoperite prin
29 electropulverizare (în condițiile optime: distanța dintre vârful acului și colector d = 6 cm, debitul
30 de 0,2 ml/h, tensiunea 27 kV) cu formularea bioactivă: 2,5% chitosan/0,5% vitamina E în 70%
31 acid acetic/apă. Filmele astfel obținute au fost uscate la 40°C în vid.

32 Exemplul 1

33 Procedeu de obținere a compozitelor stratificate bioactive constă în trei etape. În prima
34 etapă se efectuează activarea suprafeței filmului de polietilenă cu grosimea de 0,02 mm,
35 achiziționat din comerț de la SC LORACOM SRL, Roman, România, prin tratarea în plasma
36 descărcării corona în atmosferă de aer. Folia de PE a fost plasată între doi electrozi, și se
37 utilizează următorii parametri pentru descărcarea corona: frecvență de 30 kHz, distanța dintre
38 electrozi de 7 mm, și puterea de ~ 45 kJ/m². După pretratatul corona și expunerea ulter-
39 rioară la aer, pe suprafața PE sunt implantate grupări care conțin oxigen ca hidroxil, carbonil,
40 carboxil, așa cum s-a dovedit prin analize spectroscopice XPS și ATR-FTIR. În a doua etapă
41 filmul de PE activat corona este imersat într-o soluție de agenți de cuplare, conținând fie
42 sistemul 75 mM EDC + 15 mM NHS în apă, care poate activa grupările carboxilice formate pe
43 suprafața PE după tratamentul corona, fie într-o soluție de CDI în etanol cu o concentrație
44 20 mM, care poate activa atât grupările carboxilice, cât și pe cele hidroxilice formate pe
45 suprafața PE după tratamentul corona. După 30 min, folia de PE este scoasă din soluția
46 agenților de cuplare și acoperită prin electropulverizare cu formularea bioactivă formată dintr-un
47

RO 128740 B1

amestec (2,5% chitosan/0,5% vitamina E în soluție de acid acetic 70%), aceasta constituind a 1
treia etapă a procesului. Electropulverizarea se efectuează în condițiile: distanța dintre vârful 3
acului și colector de 6 cm, debitul de 0,2 ml/h, tensiunea 27 kV, și uscate în vid la o temperatură
de 40°C. Proba astfel acoperită este ulterior uscată la 40°C în vid.

S-au determinat următoarele proprietăți ale filmului de PE acoperit cu chitosan/vitamina 5
E în comparație cu proba neacoperită: grosimea stratului depus, imobilizarea covalentă a
acoperirii, activitatea antimicrobiană. Acoperirea depusă a avut o grosime cuprinsă între 10 și 7
15 μm (determinată prin microscopie electronică de baleiaj în fractură), având culoare alb mat.

Așa cum reflectă datele din fig. 1, se poate menționa că tratamentul corona influențează 9
proprietățile de suprafață ale filmului de PE, în urma căruia sunt implantate pe suprafață noi
funcționalități care conțin oxigen, și mai departe acoperirea cu CHT/VE, precum și activarea cu 11
agenți de cuplare conduc la obținerea unui compozit polimeric stratificat, straturile fiind legate
covalent. 13

Exemplul 2

Materialul compozit stratificat, bioactiv, este format din două straturi, unul din polietilenă 15
comercială de uz alimentar, cu grosimea de 0,02 mm, achiziționat din comerț, de la
SC LORACOM SRL, Roman, România, și o acoperire cu o grosime de 10...15 μm, format din 17
amestec 99,5% chitosan și 0,5% vitamina E, depus din soluție prin electropulverizare conform
procedului descris în exemplul 1. După pretratamentul corona și expunerea ulterioară la aer, 19
pe suprafața PE sunt implantate grupări care conțin oxigen.

Prin spectroscopie XPS s-a demonstrat că a avut loc atașarea covalentă a acoperirilor 21
pe bază de chitosan/vitamina E pe suprafața filmului de polietilenă tratat corona, după cum
reiese din raportul atomic N-C=O/CNH₂ (fig. 1...4). 23

Raportul atomic N-C=O/C-NH₂ crește în cazul utilizării agenților de cuplare EDC + NHS, 25
evidențiind formarea legăturilor amidice între CHT/VE și polietilena tratată corona.

Chiar dacă stratul de CHT/VE este extrem de fin, cu o grosime medie de 13 μm, testele 27
antimicrobiene (fig. 3) au arătat că este suficient pentru a inhiba dezvoltarea bacteriilor gram
negative (de exemplu, *Escherichia Coli*) și de a dezvolta o activitate antioxidantă de inhibare
a radicalilor liberi de 80...100%. 29

Compozitele legate covalent-stratificate astfel obținute au prezentat activitate antibac- 31
teriană atât împotriva bacteriilor Gram-negative (*Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*), cât
și Gram-pozitive (*Listeria monocytogenes*) (tabel). 33

Activitatea antibacteriană a compozitelor Pecorona/CDI/CHT + VE

și Pecorona/EDC + NHS/CHT + VE 35

Proba	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> 48h (%)	Inhibare <i>Escherichia coli</i> 48h (%)	Inhibare <i>Listeria monocytogenes</i> 48h (%)
PE	39	14	25
PEcorona, CDI, CHT+VE	7711	8615	8750
Pecorona, EDC+NHS, CHT+VE	7540	7846	8023

 37
39
41

RO 128740 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui material compozit stratificat bioactiv, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, se activează suprafața filmelor de polietilenă prin tratarea în plasma descărcării corona, în atmosferă de aer, apoi în a doua etapă se imersează filmele activate, fie într-o soluție de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarboiimidă și N-hidroxisuccinimidă, într-un raport molar de 7:1, fie într-o soluție de N,N'-carbonildiimidazol cu o concentrație 20 mM în etanol, după care filmele astfel activate sunt acoperite prin electropulverizare, în care distanța dintre vârful acului și colector este de 6 cm, debitul de 0,2 ml/h, tensiunea de 27 kV, cu o compoziție formată dintr-o soluție de 2,5% chitosan și 0,5% vitamina E în 70% soluție acid acetic, apoi uscate în vid la o temperatură de 40°C, acoperirea având o grosime de 10...15 μm, din care rezultă un compozit stratificat, folosit pentru confecționarea ambalajelor alimentare cu activitate de inhibare asupra *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli* și *Listeria monocytogenes*.

9

11

13

15

17

2. Compoziție pentru obținerea materialului compozit stratificat, bioactiv, pe bază de polietilenă și chitosan, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un film de polietilenă cu grosimea de 0,02 mm, și o acoperire strat cu grosimea de 10...15 μm, format din amestec 99,5% chitosan și 0,5% vitamina E, depus din soluție prin electropulverizare.

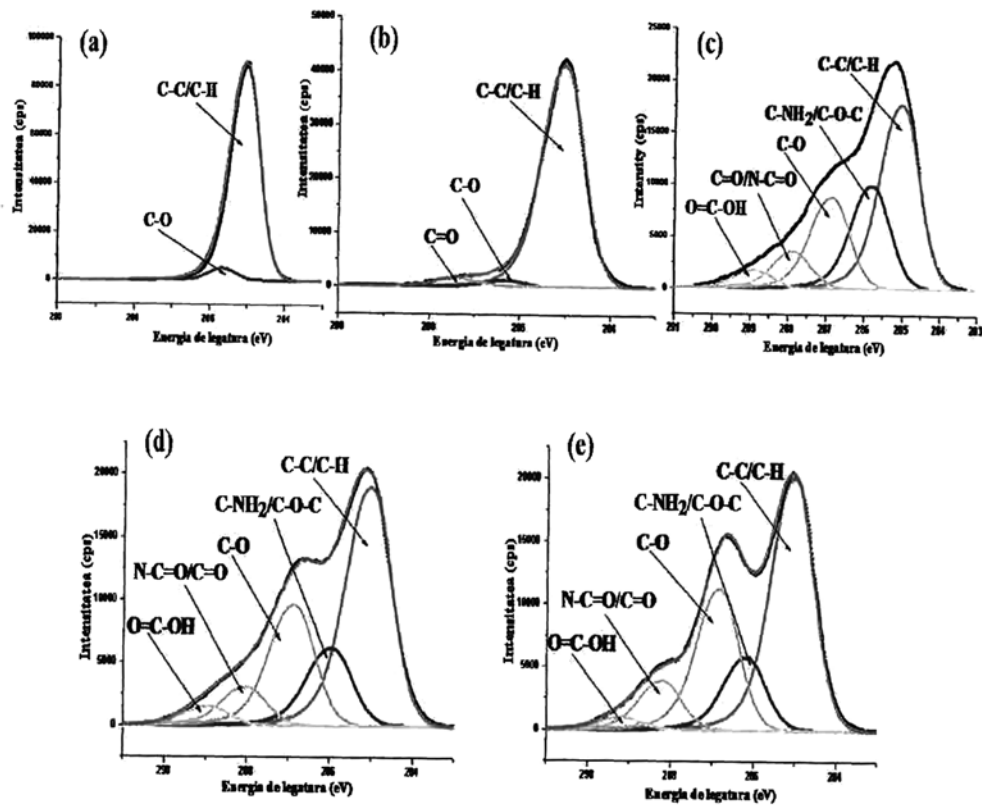


Fig. 1

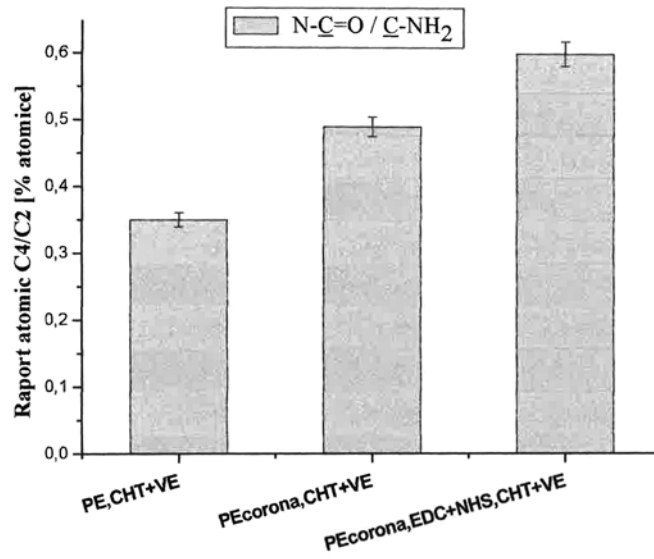


Fig. 2

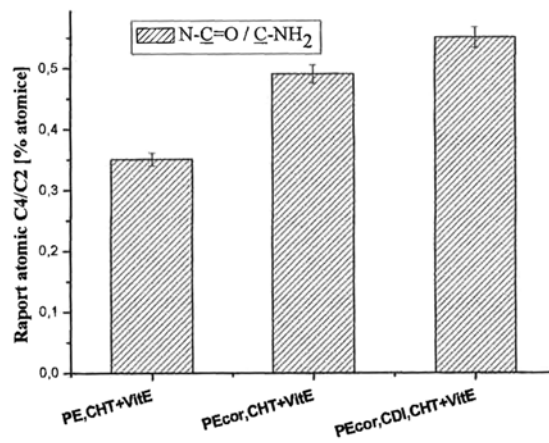


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C08L 23/06^(2006.01);

B65D 85/72 ^(2006.01)

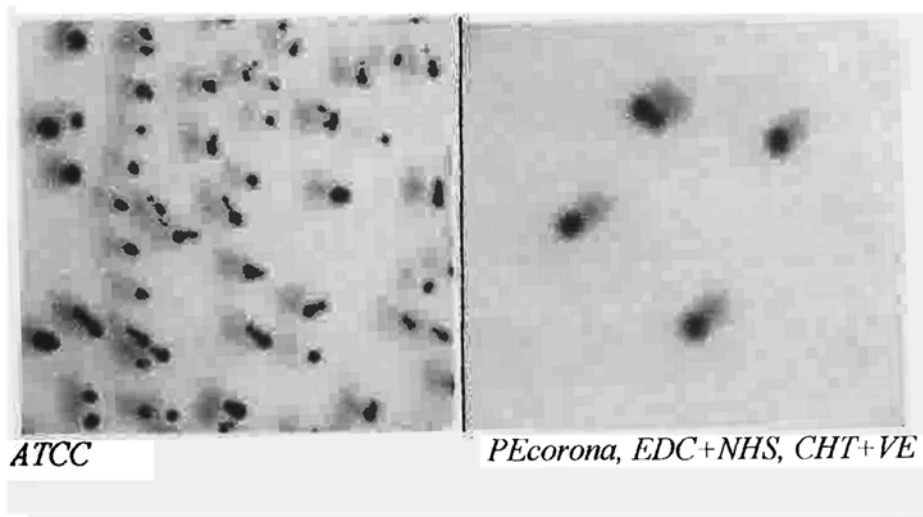


Fig. 4

