

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 249672 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **449443**

(22) Data zgłoszenia: **2024.08.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2026.02.09 BUP 06/2026**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.06.01 WUP 22/2026**

(51) MKP:

C08L 5/04 (2006.01)

C08L 5/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

A61K 47/36 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MARTA TSIRIGOTIS-MANIECKA, Wrocław, PL

IZABELA PAWLACZYK-GRAJA,

Dobrzykowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania cienkich filmów

PL 249672 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkich filmów znajdujących zastosowanie jako biomateriał o właściwościach antykoagulacyjnych, przeciwutleniających i ochronnych przed promieniowaniem gamma.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL 216635 roślinny środek, który przeznaczony jest do stosowania jako komponent leczniczy, antyutleniacz lub/i konserwant. Środek jako substancję czynną zawiera mieszaninę polifenolowo-polisacharydową, o makrocząsteczkach charakteryzujących się masą ≥ 5 kDa, wyizolowaną z roślin z rodziny różowatych (Rosaceae), takich jak wiązówka błotna (*Filipendula ulmaria*), czeremcha zwyczajna (*Cerasus padu*), poziomka pospolita (*Fragaria vesca*), krwiściąg lekarski (*Sanguisobra officinalis*), głóg dwuszyjkowy (*Cartaegus laevigata*), jeżyna fałdowana (*Rubus plicatus*), rzepik pospolity (*Agrimonia eupatoria*), z roślin z rodziny astrowatych (Asteraceae), obejmującej krwawnik pospolity (*Achillea millefolium*), jeżówkę purpurową (*Echinacea purpurea*), przymiotno kanadyjskie (*Conyza canadensis*), arnikę górską (*Arnica montana*), nawłóć pospolitą (*Solidago virgaurea*), rumianek pospolity (*Matricaria chamomilla*), podbiał pospolity (*Tussilago fanfara*). Przedmiotem niniejszego wynalazku jest też sposób wytwarzania roślinnego środka przeciwutleniającego, który polega na tym, że w/w surowiec roślinny poddaje się ekstrakcji wodą i/lub alkoholem niższym lub wodnym roztworem alkalicznym i/lub roztworem soli o charakterze alkalicznym, zobojętnia się następnie do pH = 5,5–7,5 za pomocą wodnych roztworów kwasów nieorganicznych. W drugim etapie z otrzymanych ekstraktów wyodrębnia się substancje o masie ≥ 5 kDa. W tym celu ekstrakt roślinny rozpuszczony w wodzie i/lub w roztworze alkalicznym, poddaje się procesowi sączenia przez barierę, która nie przepuszcza składników ekstraktu roślinnego o masie cząsteczkowej ≥ 5 kDa i suszy się do konsystencji proszku.

Cienkie filmy stosowane do modyfikacji powierzchni to materiały służące do pokrywania produktów w celu nadania im nowych właściwości fizycznych, chemicznych, biologicznych lub mechanicznych, przedłużenia ich trwałości oraz ochrony przed zmianami fizycznymi, chemicznymi i mikrobiologicznymi. Jadalne cienkie filmy i powłoki poprawiają również jakość spożywczego produktu końcowego. Filmy i powłoki przemysłowe mogą być jednorodne lub niejednorodne, tj. składające się z ciągłej matrycy z dodatkami takimi jak włókna, nanocząstki czy nanorurki, oraz jedno- lub wielowarstwowe. Powłoki wielowarstwowe cechują się zazwyczaj wyższą odpornością mechaniczną i barierową, jednak ich produkcja wymaga dodatkowych etapów nakładania i utrwalania każdej warstwy. Głównym celem tworzenia tych filmów i powłok jest uzyskanie stabilnych, cienkich i wielofunkcyjnych materiałów.

Polisacharydy stanowią dużą grupę biomateriałów stosowanych w wytwarzaniu filmów i powłok do modyfikacji i funkcjonalizacji powierzchni, spośród których pochodne celulozy, skrobia, alginian, kragen, guma arabska, guma ksantanowa, pullulan i chitozan budzą największe zainteresowanie. Właściwości filmów i powłok polisacharydowych zależą od wielu czynników: surowca, technologii wyodrębniania polimeru z surowca, strukturalnej organizacji polimeru, stopnia usieciowania, czy krystaliczności. Dobre właściwości mechaniczne należą do podstawowych wymogów stawianych takim powłokom, ponieważ słaba elastyczność lub wytrzymałość może prowadzić do przedwczesnego uszkodzenia lub pęknięcia podczas wytwarzania lub użytkowania. Wobec tego, dobierając polisacharydy do wytworzenia cienkich filmów należy wziąć pod uwagę zarówno cechy fizyczne materiałów biopolimerowych (tj. odporność mechaniczną, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, przepuszczalność pary wodnej), jak i ich właściwości funkcjonalne, co bezpośrednio przekłada się na ich spójność strukturalną (Vassiliadi et al., 2022). I tak z literatury wiadomo, że folie polisacharydowe mają na ogół wytrzymałość mechaniczną w zakresie 15–70 MPa, z wyjątkiem błon amylopektynowych, które mają niższą wytrzymałość mechaniczną, tj. < 6 MPa (Lourdin et al., 1995). Z kolei największą rozciągliwością charakteryzują się powłoki otrzymane ze skrobi oraz gumy ksantanowej lub gumy gellan (Arismendi et al., 2013), a najmniej elastyczne są cienkie filmy z pektyn ze skórki owoców cytrusowych (Rodriguez et al., 2006). Właściwości mechaniczne i fizyczne oraz jednorodność filmów na bazie chitozanu, przeznaczonych do nakładania na produkty spożywcze, poprawiono poprzez dodanie m.in. alginianu sodu, ale również pochodnych celulozy, bądź białek, np. białek mleka, białek soi, kolagenu, czy żelatyny (Haider et al., 2008; Pereda et al., 2008; Silva et al., 2007; Xu et al., 2005). W przypadku filmów kompozytowych nie tylko skład chemiczny, ale również kompatybilność wszystkich składników jest istotna, ponieważ od tego zależy wiele właściwości fizycznych opracowanych materiałów. W filmach kompozytowych rolę plastyfikatorów często pełnią pektyny, stosowane jako alternatywa wobec typowych plastyfikatorów niskocząsteczko-

wych (monosacharydów, poliolamin czy lipidów), ponieważ poprawiają elastyczność takich filmów (Jahromi et al., 2020). Z literatury znane są rozwiązania polegające na tym, że wytrzymałość na rozciąganie folii zbudowanych z pektyny poprawiły nanocząstki chitozanowe (Lorevice et al., 2016), natomiast nanorurki haloizytowe poprawiły właściwości termiczne i mechaniczne filmów pektynowych (Qiao et al., 2012). Znane są również filmy kompozytowe z pektyny i polialkoholu winylowego, które lepiej chroniły powierzchnie przed szkodliwym działaniem niskotemperaturowej plazmy powietrznej niż filmy zbudowane jedynie z pektyny (Kowalonek et al., 2010). Andrade i in. (Andrade et al., 2016) otrzymali jadalne, jednorodne, elastyczne powłoki z mąki z pozostałości pomarańczy, marakui, arbuza, sałaty, cukinii, marchwi, mięty, ogórka oraz rukoli. Z kolei Riaz i wsp. (Riaz et al., 2018) wykorzystali polisacharydy wyodrębnione z owoców opuncji figowej do wytworzenia powłoki przedłużającej trwałość mandarynek. Filmy zbudowane z komercyjnej, niskostryfikowanej pektyny pochodzącej ze skórki cytrusów i gumy gellan, były zastosowane do zabezpieczenia kwasu askorbinowego przed hydrolizą (Chiarappa et al., 2018; León & Rojas, 2007).

Filmy i powłoki z polisacharydów można modyfikować również pod kątem ich właściwości barierowych wobec tlenu, ditlenku węgla, azotu i pary wodnej. Wykazano, że wysoka temperatura sprzyja transportowi gazu przez polisacharydowe powłoki w sposób wykładniczy, a wraz ze wzrostem wilgotności względnej wzrasta ilość cząsteczek wody oddziałujących z cząsteczkami biopolimeru, co w konsekwencji prowadzi do uplastycznienia powłok pektynowych (Hong & Krochta, 2006; Maté & Krochta, 1998). Do matrycy hydrokoloidowej często włącza się różne substancje hydrofobowe (woski, monoglicerydy i ich acetylowane pochodne, trójglicerydy, wolne kwasy tłuszczowe, oleje roślinne), aby poprawić ich właściwości barierowe np. wobec wody. Kolejnymi istotnymi parametrami filmów i powłok polisacharydowych są ich grubość i jednorodność, bowiem przekłada się to na ich trwałość i właściwości biologiczne. Często grubość powłoki polisacharydowej zależy od fizycznych właściwości samego wodnego roztworu polisacharydu (jego gęstości, lepkości, napięcia powierzchniowego) oraz sposobu wytwarzania filmu (Vassiliadi et al., 2022). Znany z literatury jest sposób plastyfikowania glicerolem jadalnych, biodegradowalnych i mocnych filmów pektynowo-skrobiowych, które w konsekwencji wykazują dobre właściwości mechaniczne i barierowe dla tlenu (Coffin & Fishman, 1994; Dhall, 2013). Znane z literatury są też filmy kompozytowe z pektyny i κ -karagenu, przepuszczalne dla ditlenku węgla i tlenu, które można modyfikować pod względem przepuszczalności dla wody (Alves et al., 2010; Gontard et al., 1996).

Znane z literatury są rozwiązania mające na celu modyfikację nie tylko właściwości fizycznych filmów pektynowych, ale również nadanie im funkcjonalności biologicznej, np. dodatek nanoemulsji zawierających olejki eteryczne o działaniu przeciwdrobnoustrojowym do filmów wytworzonych z pektyn z owocu papai (Otoni et al., 2014). Z kolei Khalaf i wsp. (Khalaf et al., 2013) opracowali cienkie filmy na bazie pullulanu i nanocząstek, które działały bakteriobójczo wobec *S. aureus* i *L. monocytogenes*. Z literatury znane są również filmy i powłoki dekstranowe zapewniają dobre podłoże do syntezy, stabilizacji i równomiernej dyspersji nanocząstek srebra w matrycy polimerowej, co przekłada się na wyższą stabilność strukturalną i jednorodność takich nanokompozytowych filmów i prowadzi do zachowania ich silnych właściwości przeciwbakteryjnych wobec *B. subtilis*, *B. cereus*, *E. coli*, *S. aureus* i *P. aeruginosa* (Bankura et al., 2012; Liu et al., 2009). Sessa i wsp. (Sessa et al., 2015) zastosowali nanoemulsje z chitozanem i olejkami cytrynowymi do wytworzenia powłok o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych do przedłużenia przydatności do spożycia rukoli. Z kolei Perez i in. (Pérez et al., 2013) wykorzystali wysokoestryfikowaną pektynę cytrusową i metylocelulozę do wytworzenia jadalnych filmów plastykowanych glicerolem, o właściwościach przeciwutleniających do ochrony m.in. kwasu askorbinowego. Znane z literatury są również filmy wytworzone z pektyn z mezokarpu owocu pomarańczy chińskiej, zawierających siarczanowane frakcje o działaniu przeciwzakrzepowym i przeznaczone do zastosowania w leczeniu ran (Cipriani et al., 2009).

Niemniej jednak, wciąż poszukuje się związków o charakterze cukrowym, pochodzących z odnawialnej bazy surowcowej, i o specyficznej strukturze, która determinowałaby ich przydatność jako biomateriałów. Z patentu polskiego nr PL 211520 oraz publikacji (Pawlaczyk-Graja et al., 2019, 2020) znany jest środek roślinny o charakterze polisacharydowym, w szczególności pektynopodobnym, wyodrębniony z liści poziomki pospolitej (*Fragaria vesca* L.) o masie cząsteczkowej od 4 000 do 1 100 000 Da. Środek tworzą polisacharydy w ilości 10–70% masowej oraz związane z częścią polisacharydową polifenole w ilości 10–50%. Część polisacharydową środka roślinnego tworzą reszty kwasów glukuronowego i galakturonowego, których sumaryczna ilość wynosi 20–80% oraz reszty monosacharydów obojętnych. Środek ten posiada szereg właściwości, w tym: (i) znane jest z publikacji (Szejek,

Poplawski, Czubatka-Bienkowska, et al., 2017), że środek roślinny nie jest toksyczny i nie wywołuje odpowiedzi immunologicznej, (ii) znane z patentu PL 211520 oraz z publikacji naukowych (Pawlaczyk-Graja et al., 2020; Pawlaczyk et al., 2013) jest, że środek roślinny wykazuje działanie hamujące krzepliwość krwi, (iii) znane z patentu PL 216635 jest działanie przeciwutleniające, oraz (iv) znane z patentu PL 233306 i publikacji (Szejka-Arendt et al., 2020; Szejka, Poplawski, Czubatka-Bienkowska, et al., 2017; Szejka, Poplawski, Sarnik, et al., 2017; Zbikowska et al., 2016) jest działanie ochronne przez promieniowaniem jonizującym.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób otrzymywania cienkich filmów polegający na tym, tym, że do środka roślinnego w ilości od 0,01% do 55% i o masie cząsteczkowej > 4 kDa, otrzymanego z liści poziomki pospolitej dodaje się alginianu sodu w ilości od 0,01% do 10% i wolno miesza się, aż do całkowitego rozpuszczenia obu składników, po czym całość wylewa się na powierzchnię i pozostawia się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, w celu odparowania wody i otrzymuje się film o grubości od 1 μm do 1000 μm .

Zgodnie z wynalazkiem proces tworzenia cienkiego filmu z zastosowaniem środka roślinnego polega na przygotowaniu kompozycji składającej się z: (i) środka roślinnego o stężeniu wagowym od 0,01% do 55%, korzystnie od 0,5% do 10%; (ii) nośnika, korzystnie alginianu sodu o stężeniu wagowym od 0,01% do 10%, substancji czynnej, substancji pomocniczych, np. oleju i środka powierzchniowo czynnego.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w poniższych przykładach realizacji oraz na rysunkach, na których Fig. 1 przedstawia Widma FT-IR filmów: Alg, FVH, Alg+FVH. (po lewej) Grubość filmu w zależności od polimerów użytych do jego wytworzenia, (po prawej, Fig. 2 przedstawia 2 Zdjęcia mikroskopowe (SEM) filmów: Alg (A), Alg+Chi (B), Alg+FVH (C).

Przykład 1

Środek roślinny o masie cząsteczkowej > 4 kDa, otrzymany z liści poziomki pospolitej (*Fragaria vesca*) metodą według polskiego patentu nr PL 211520 i publikacji naukowej Pawlaczyk et al. (Pawlaczyk-Graja et al., 2019) na drodze ekstrakcji na gorąco (FV), zastosowano do tworzenia cienkich filmów z wykorzystaniem metody odlewania rozpuszczalnikowego. Poniżej opisano sposób zastosowania ww. środka roślinnego i oraz wyniki badań przeprowadzonych na otrzymanym cienkim filmie.

Przygotowano kompozycję wodną składającą się z 3% alginianu sodu (Alg) i 3% FV 1% substancji czynnej, 3% oleju oraz 1% środka powierzchniowo czynnego i pozostawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej z delikatnym mieszaniem, aż do rozpuszczenia się obu polimerów. Kolejno mieszaninę polimerów wylano na szalkę Petry'ego i pozostawiono do całkowitego odparowania wody. Postęp procesu monitorowano przy użyciu wagosuszarki i zakończono, gdy nie obserwowano zmian masy produktu. Jako odnośnikowy cienki film przygotowano analogicznie, lecz zamiast FVH użyto roztworu 1% chitozanu (Chi). W celu określenia wpływu środka roślinnego FVH na cienki film, porównano właściwości cienkiego filmu z alginianu sodu, z alginianu sodu i FVH, oraz z alginianu sodu i chitozanu. Strukturę powierzchni i grubość filmu zbadano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. scanning electron microscopy, SEM). Charakter chemiczny filmów określono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FT-IR) na przystawce diamentowej (Diamond Attenuated Reflection (ATR)) w zakresie 4000–400 cm^{-1} , z rozdzielczością 2 cm^{-1} .

Analiza widm FT-IR wykazała, że pomiędzy FVH, a Alg nie występują oddziaływania chemiczne, a charakter chemiczny tych substancji nie uległ zmianie po zastosowaniu ich do utworzenia dwuskładnikowego cienkiego filmu.

Zastosowana technika pozwoliła na bezpośrednie określenie grubości cienkich filmów w zależności od użytych polimerów do ich wytworzenia. Grubość filmu z Alg i FVH była najwyższa spośród zbadanych (14,4 μm), a grubość filmu z Alg – 12,3 μm . Na grubość filmu z Alg i FVH wpływ mają odpychające oddziaływania ujemnie naładowanych grup karboksylowych w resztach kwasów uranowych obu polimerów. To przekłada się na luźniejszą strukturę polimerową, a w konsekwencji na większą liczbę cząsteczek wody obecnej w przestrzeni pomiędzy tymi łańcuchami. W przypadku filmu z Alg i Chi otrzymano najcieńszy film (9,1 μm) z uwagi na przyciągające oddziaływania pomiędzy ujemnie naładowanymi grupami karboksylowymi w resztach kwasów uranowych Alg a dodatnio naładowanymi grupami aminowymi Chi. Otrzymane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania makrocząsteczek roślinnych o charakterze pektynowym otrzymanych z liści poziomki pospolitej do tworzenia cienkich filmów z wykorzystaniem metody odlewania rozpuszczalnikowego.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania cienkich filmów **znamienny tym**, że do środka roślinnego w ilości od 0,01% do 55% i o masie cząsteczkowej > 4 kDa, otrzymanego z liści poziomki pospolitej dodaje się alginianu sodu w ilości od 0,01% do 10% i wolno miesza się, aż do całkowitego rozpuszczenia obu składników, po czym całość wylewa się na powierzchnię i pozostawia się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, w celu odparowania wody i otrzymuje się film o grubości od $1\text{ }\mu\text{m}$ do $1000\text{ }\mu\text{m}$.

Rysunki

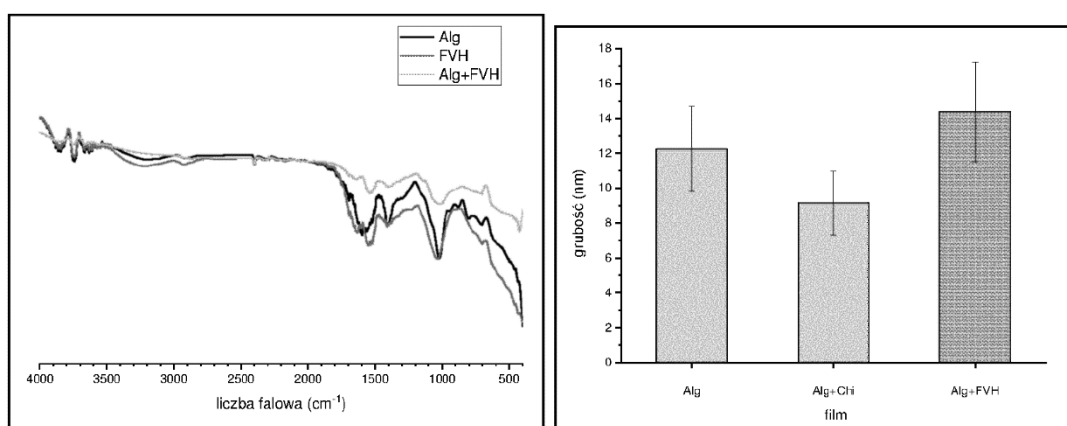


Fig. 1

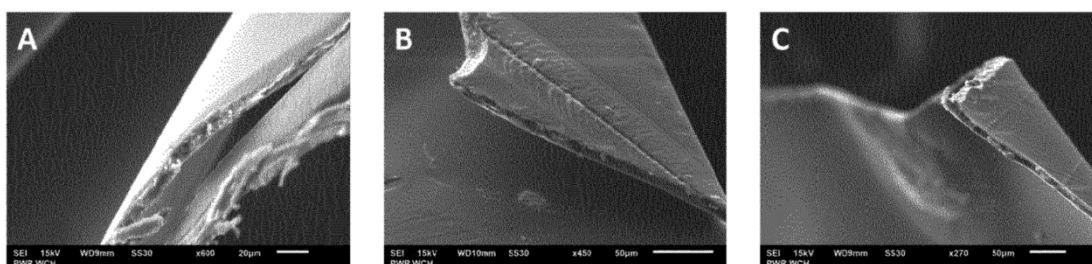


Fig. 2