

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234413**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420869**

(22) Data zgłoszenia: **16.03.2017**

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(54)

Jednowarstwowa folia

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.09.2018 BUP 20/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**DRACO SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PRZEMYSŁAW MACZKA, Pabianice, PL
MICHAŁ RACISZ, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 234413 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest jednowarstwowa folia poliolefinowa przeznaczona przede wszystkim do produkcji zgrzewanych opakowań foliowych z nadrukiem.

Obecnie na rynku dostępne są folie zarówno jedno- jak i wielowarstwowe. Technologia wielowarstwowa daje możliwość uzyskania lepszych właściwości folii, szczególnie wytrzymałościowych. Jednak w wielu branżach powszechnie stosowane są folie wykonane w technologii jednowarstwowej, ponieważ spełniają wymagania rynkowe, a przy tym są korzystne ekonomicznie. Wynika to przede wszystkim z faktu, że koszty zakupu i eksploatacji linii do produkcji folii wielowarstwowej są znacznie wyższe w porównaniu do technologii jednowarstwowej.

Jednowarstwowe folie polietylenowe wykorzystuje się między innymi do produkcji opakowań np. worków, często z nadrukiem o charakterze informacyjnym bądź reklamowym. Opakowania zwłaszcza podczas transportu są narażone na działania sił zewnętrznych, a więc ryzyko uszkodzenia. W związku z tym pożądanymi cechami folii na opakowania są przede wszystkim podatność na procesy zgrzewania oraz zadruku, wytrzymałość mechaniczna, a w przypadku opakowań układanych na sobie również zmniejszony poślizg.

Najczęściej najslabszym mechanicznie elementem opakowania jest spoina powstająca w wyniku zgrzewania folii. Z opisu patentowego PL198393 znana jest folia wielowarstwowa, w której złożony układ warstw składających się z polimerów o różnych temperaturach mięknięcia umożliwia uzyskanie spoiny o dobrych właściwościach mechanicznych.

Folie poliolefinowe cechują się znikomym powinowactwem do farb drukarskich, zwłaszcza rozpuszczalnikowych. W celu uzyskania trwałej adhezji farby do folii wymagane jest najczęściej odpowiednie przygotowanie powierzchni przeznaczonej do zadruku np. poprzez aktywację. Ze stanu techniki znane są różne metody aktywacji powierzchni folii, takie jak koronowa, plazmowa, płomieniowa, radiacyjna czy chemiczna [Song J., i inni, Appl. Surf. Sci., 2007, 253, 9489–9499, Żankiewicz M., Polimery, 2005, 50 (5), 365, CN 104674168, GB1345748, PL 210951, PL 206433]. Natomiast z opisu patentowego JPS57159824 znany jest sposób przygotowania powierzchni do malowania przez naświetlanie jej światłem o odpowiedniej długości fali np. przy użyciu lampy rtęciowej.

Wdrożenie tych metod wiąże się zwykle z dużymi kosztami inwestycyjnymi związanymi z zakupem odpowiedniego oprzyrządowania oraz dostosowaniem hali. Wymagają one również dużych nakładów energetycznych w trakcie eksploatacji. Z kolei przy aktywacji chemicznej stosuje się agresywne substancje, które następnie trzeba usunąć z powierzchni folii. Natomiast proces naświetlania powierzchni jest czasochłonny.

Alternatywnym sposobem przygotowania powierzchni folii do druku jest naniesienie powłoki cechującej się powinowactwem zarówno do farby jak i folii. Z opisu patentowego US2004197572 znany jest materiał zawierający polimery uretanowe i akrylowe oraz środki sieciujące przeznaczony do powlekania między innymi folii poliolefinowych bez uprzedniego stosowania primerów. Ze stanu techniki znane są również inne materiały powłokowe najczęściej z udziałem polimerów akrylowych i/lub styrenowych [US2002146559, US5776604, JP2004307713]. W porównaniu do procesu wytłaczania następuje wydłużenie cyklu produkcji ze względu na czas nanoszenia powłoki oraz przede wszystkim czas jej suszenia.

Ze stanu techniki znane są folie wielowarstwowe, w których przynajmniej jedna warstwa przeznaczona jest do zadruku, często z udziałem sieciowanych polisiloksanów, natomiast pozostałe warstwy dostosowane są do funkcji folii [WO0240269, US2009252902, MX9605609, WO9618497]. Folie te wytwarzane są w technologii współwytłaczania na liniach o względnie wysokim koszcie eksploatacji. Z opisu patentowego JPH02175248 znany jest wielowarstwowy materiał do laminowania, w którym zadruk umożliwia specjalna powierzchnia zawierająca trójwymiarowe chropowatości. Uzyskanie gładkiego nadruku wiąże się z koniecznością użycia o odpowiedniej grubości warstwy farby.

Z opisu patentowego GB2210375 znana jest folia przeznaczona na opakowania lub plakaty w skład której wchodzi 35–92% polimerów olefinowych takich jak homopolimery i kopolimery etylenu, propylenu, butenu lub inne polimery węglowodorowe takie jak polistyren oraz 8–65% mieszaniny zawierającej węglan wapnia oraz wodorotlenek lub węglan magnezu. Wraz ze zwiększającą się ilością składników mineralnych zmniejsza się podatność folii na zgrzewanie oraz właściwości mechaniczne.

Folia według wynalazku nie posiada wyżej wymienionych wad. Skład folii według wynalazku umożliwia uzyskanie taniej, podatnej na procesy zgrzewania i zadruku, jednowarstwowej folii poliolefinowej z powierzchnią modyfikowaną w procesie selektywnej aktywacji indukowanej na głowicy wytłaczarki podczas typowego wytłaczania z rozdmuchem.

Celem wynalazku jest jednowarstwowa folia poliolefinowa, której skład umożliwia wytwarzanie na typowej linii do wytłaczania z rozdmuchem taniej, łatwogrzewalnej folii z aktywowaną powierzchnią podatną na procesy zadruku i o wydłużonym czasie przydatności do zadruku.

Nieoczekiwanie okazało się, że jednowarstwowe folie poliolefinowe, zawierające homopolimery etylenu i/lub kopolimery etylenu z jednym bądź dwoma monomerami z grupy olefin C_2-C_8 i/lub z octanem winylu oraz mieszaniną tlenku żelaza (III) z kwasem dwukarboksylowym o długości łańcucha alkilowego C_{6-10} oraz nanonapełniacz mineralny, którego powierzchnia modyfikowana jest emulsją składającą się z mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha alkilowego C_{6-18} i roztworu nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyłu] charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, niską ceną podatnością na procesy zgrzewania i zadruku oraz wydłużonym czasem przydatności do zadruku.

Jednowarstwowa folia według wynalazku składa się z:

- 89–97,6 części wagowych homopolimeru etylenu LDPE,
- 1–2 części wagowych kopolimeru etylenu z octanem winylu EVA, o wskaźniku szybkości płynięcia nie mniejszym niż 18 g/10 minut,
- 1–4 części wagowych kopolimeru etylenu z butenem LLDPE, o twardości Shore'a A od 52 do 55°Sh oraz wskaźniku szybkości płynięcia od 1 do 5 g/10 minut,
- 0,3–4 części wagowych nanonapełniacza mineralnego modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 1–2:1, składającą się z mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha alkilowego C_{6-18} z temperaturami topnienia nieprzekraczającymi 35°C i roztworu nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyłu] w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 60°C, przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 2–4:1, a proporcje wagowe nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyłu] do rozpuszczalnika organicznego wynoszą 1:2–2,5,
- 0,1–1 części wagowych mieszaniny tlenku żelaza (III) o średniej wielkości cząstek nie przekraczającej 10 μm z kwasem dwukarboksylowym o długości łańcucha alkilowego C_{6-10} w proporcji wagowej 1:2–4.

Korzystnie jest, jeżeli nanonapełniaczem mineralnym jest montmorylonit.

Korzystnie jest, jeżeli temperatura emulsji wynosi od 37 do 47°C.

Korzystnie jest, jeżeli w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się aceton.

Korzystnie jest, jeżeli całkowita grubość folii jest nie mniejsza niż 20 μm .

Skład folii według wynalazku umożliwia uzyskanie taniej, łatwo zgrzewalnej folii jednowarstwowej o przedłużonym czasie trwania aktywacji oraz zwiększonej podatności na procesy zadruku i zgrzewania, a także dobrych parametrach wytrzymałościowych oraz skróconym czasie degradacji.

Przykłady

Wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość zgrzewu oznacza się według norm PN-EN ISO 527:1998, arkusz 1 i 3. Możliwość zadruku sprawdzano przy użyciu testera zadruku IGT F1. Do badań zastosowano modelową farbę drukową Black Raster Bond Top (BRBT).

Przykład 1

Folia zawiera:

- 97,6 części wagowych LDPE, Lupolen 2426 F
- 1 część wagową EVA, Flexaren 18020 (wskaźnik szybkości płynięcia 20 g/10 minut)
- 1 część wagową LLDPE, Engage 7467 (twardość Shore'a A 52, wskaźnik szybkości płynięcia 1,2 g/10 minut)
- 0,3 części wagowych montmorylonitu Cloisite 15A modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 2:1, składającą się z oleju kokosowego, produkcji KTC oraz nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyłu] Luperox FreeO roztworzonego w acetonie produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 4:1, a proporcje wagowe nadtlenu do acetonu wynoszą 1:2
- 0,1 części wagowych mieszaniny tlenku żelaza (III) produkcji Sigma-Aldrich oraz kwasu sebacynowego produkcji Merck KGaA w proporcji wagowej 1:2.

Folie według wynalazku wytwarza się na linii składającej się z wyciączarki jednoślindakowej o średnicy ślimaka 20 mm wyposażonej w dwa dozowniki grawimetryczne i głowicę rozdmuchową. Do pierwszego dozownika wyciączarki dozuje się polietylen, LDPE, natomiast do drugiego mieszaninę, składającą się z pozostałych składników folii, sporządzoną w następujący sposób: do mieszalnika periodycznego zaopatrzonego w mieszadło obrotowe wprowadza się montmorylonit i emulsję o temperaturze 37°C, a po 10 minutach mieszania wprowadza się kopolimer etylenu z octanem winylu, kopolimer etylenu z butenem i kontynuuje się proces mieszania przez 15 minut, po czym wprowadza się mieszaninę tlenku żelaza (III) z kwasem sebacynowym i całość miesza się przez 15 minut.

Proces wyciączania prowadzi się z wydajnością 3 kg/godzinę, natomiast rozdmuch prowadzi się przy użyciu azotu. Profil temperaturowy wyciączarki jest rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy są w zakresie 130–200°C, przy czym temperatura głowicy wynosi 240°C. Czas przebywania materiału pomiędzy głowicą a pierwszym pierścieniem chłodzącym wynosi 20 sekund. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym wynosi 15 N, a wytrzymałość zgrzewu uzyskanego w temperaturze 105°C przy czasie 0,25 sekund wynosi 8,5 N. Folia jest podatna na zadruk, brak widocznych niedoskonałości zadruku.

Przykład 2

- 89 części wagowych LDPE, Lupolen 2426 F
- 2 części wagowe EVA, Flexaren 18020 (wskaźnik szybkości płynięcia 20 g/10 minut)
- 4 części wagowe LLDPE, LUCENE™ LC565 (twardość Shore'a A 54, wskaźnik szybkości płynięcia od 5 g/10 minut)
- 4 części wagowe montmorylonitu Cloisite 15A modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 1:1, składającą się z oleju palmowego, produkcji KTC oraz roztworu nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] Luperox FreeO w acetonie produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 2:1, a proporcje wagowe nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] do rozpuszczalnika organicznego wynoszą 1:2,5
- 1 część wagową mieszaniny tlenku żelaza (III) produkcji Sigma-Aldrich oraz kwasu sebacynowego produkcji Merck KGaA w proporcji wagowej 1:4.

Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym wynosi 14 N, a wytrzymałość zgrzewu uzyskanego w temperaturze 105°C przy czasie 0,5 sekundy wynosi 9,9 N. Folia jest podatna na zadruk, brak widocznych niedoskonałości zadruku.

Przykład 3 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 1, przy czym nie zawiera mieszaniny tlenku żelaza (III) i kwasu sebacynowego, a udział modyfikowanego montmorylonitu wynosi 0,1 części wagowych.

Powierzchnia folii jest niewystarczająco zaktywowana. W porównaniu do widma ATR FT-IR folii według wynalazku na widmie otrzymanej folii obserwuje się zmniejszenie intensywności pasma przy liczbie falowej 1660 cm⁻¹, charakterystycznego dla grupy karbonyłowej C=O. Obserwuje się wyraźne niedoskonałości zadruku, farba spływa z powierzchni folii.

Przykład 4 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 2, przy czym zawiera 2 części wagowe mieszaniny tlenku żelaza (III) i kwasu sebacynowego. Barwienie folii jest utrudnione ze względu na zbyt intensywną barwę podstawową.

Przykład 5 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 2, przy czym udział modyfikowanego montmorylonitu wynosi 6 części wagowych. Napelnacz jest nierównomiernie rozprowadzony w folii. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym ulega obniżeniu o 15%.

Przykład 6 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 1, przy czym proporcje wagowe montmorylonitu do emulsji wynoszą 4:1. Napelnacz jest nierównomiernie rozprowadzony w folii. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym ulega obniżeniu o 19%.

Przykład 7 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 1, przy czym proporcje emulsji są odwrócone, tj. proporcje wagowe oleju kokosowego względem roztworu nadtlenu [1,3-fenilenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] wynoszą 1:4. Występują trudności w procesie wyciączania. Wytrzymałość zgrzewu uzyskanego w temperaturze 105°C przy czasie 0,25 sekund ulega obniżeniu i wynosi 7,4 N.

Przykład 8 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 2, przy czym udział kopolimeru etyleny z octanem winylu wynosi 5 części wagowych. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym ulega obniżeniu o 19%.

Przykład 9 – porównawczy

Folia o składzie jak w przykładzie 2, przy czym udział kopolimeru etyleny z butenem wynosi 10 części wagowych, a jego twardość Shore'a A wynosi 63. Obserwuje się wydłużenie czasu zgrzewania o 24%. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym ulega obniżeniu o 17%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Jednowarstwowa folia **znamienna tym**, że składa się z:
 - 89–97,6 części wagowych homopolimeru etyleny LDPE,
 - 1–2 części wagowych kopolimeru etyleny z octanem winylu EVA, o wskaźniku szybkości płynięcia nie mniejszym niż 18 g/10 minut,
 - 1–4 części wagowych kopolimeru etyleny z butenem LLDPE, o twardości Shore'a A od 52 do 55°Sh oraz wskaźniku szybkości płynięcia od 1 do 5 g/10 minut,
 - 0,3–4 części wagowych nanonapełniacza mineralnego modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 1–2:1, składającą się z mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha alkilowego C₆₋₁₈ z temperaturami topnienia nieprzekraczającymi 35°C i roztworu nadtlenu [1,3-fenylenebis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyli] w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 60°C, przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 2–4:1, a proporcje wagowe nadtlenu [1,3-fenylenebis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyli] do rozpuszczalnika organicznego wynoszą 1:2–2,5,
 - 0,1–1 części wagowych mieszaniny tlenku żelaza (III) o średniej wielkości cząstek nie przekraczającej 10 µm z kwasem dwukarboksylowym o długości łańcucha alkilowego C₆₋₁₀ w proporcji wagowej 1:2–4.
2. Folia według zastrz. 1 **znamienna tym**, że nanonapełniaczem mineralnym jest montmorylonit.
3. Folia według zastrz. 1 **znamienna tym**, że temperatura emulsji wynosi od 37 do 47°C.
4. Folia według zastrz. 1 **znamienna tym**, że w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się aceton.
5. Folia według zastrz. 1 **znamienna tym**, że całkowita grubość folii jest nie mniejsza niż 20 µm.