

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246096 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **425944**

(22) Data zgłoszenia: **2018.06.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.12.16 BUP 26/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.02 WUP 49/2024**

(51) MKP:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

B65D 30/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**KABLONEX SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Podanin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DANIEL MYSZKOWSKI, Wrzeszczyna, PL
OSKAR PIOTR NAWROCKI, Podanin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Robert Lewicki, Poznań, PL

(54) Tytuł:

Folia wielowarstwowa, zwłaszcza do produkcji worków na materiały sypkie i granulowane

PL 246096 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest folia wielowarstwowa, zwłaszcza do produkcji worków na materiały sypkie i granulowane. Dziedzinę techniki stanowią kompozycje polimerowe oraz sposoby ich przetwarzania w celu uzyskania wielowarstwowych folii o zbalansowanych właściwościach mechanicznych, wydłużonym okresie użytkowania oraz bardzo dobrej przetwarzalności na prasach drukujących i liniach do produkcji worków, w szczególności folii o grubości zawierającej się w przedziale 0,060–0,160 mm, przeznaczonej do przetwarzania na worki przystosowane do automatycznego pakowania, w tym również pakowania metodą FFS (formowanie, napełnianie, zgrzewanie - ang. form, fill, seal): materiałów sypkich i granulowanych, korzystnie: cementu, klejów, gładzi, gipsu, wapna, zapraw klejących, mas szpachlowych, materiałów polimerowych, nawozu, soli, ziemi ogrodniczej, torfu, nasion, pelletu, mleka w proszku, mąki, karmy i paszy dla zwierząt.

Najbardziej popularnymi materiałami wykorzystywanymi do produkcji worków do pakowania materiałów sypkich i granulowanych są: folia polietylenowa, laminaty folii polietylenowej, polipropylenowej, poliestrowej i folii aluminiowej, włókna polipropylenowe okrągłe i płaskie, włókna jutowe, papier, papier powlekany polietylenem, struktury typu papier/folia HDPE/papier oraz inne struktury wielowarstwowe wytworzone z wyżej wymienionych materiałów. Wśród szerokiej grupy pożądanych właściwości tego typu worków przetwarzanych kolejno w procesach pakowania, transportu i magazynowania, należy wymienić: dostosowany do warunków przetwórczych i użytkowych współczynnik tarcia, wysoka wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na rozdarcie, wytrzymałość na pękanie, moduł Younga, dynamiczna i statyczna wytrzymałość na przebicie, wytrzymałość i szczelność zgrzewu lub zamknięcia niezgrzewanego, barierowość dla pary wodnej, niska absorpcja wody, nadruk wysokiej jakości, wysoka szybkość napełniania i zgrzewania (zamykania), niski koszt wytwarzania i przetwarzania, odporność na warunki atmosferyczne, zdolność do recyklingu. Parametry końcowe opakowania w decydującym stopniu determinowane winny być przez zakres aplikacyjny, warunki napełniania, zgrzewania (zamykania), transportu, składowania i użytkowania spakowanego produktu.

Do produkcji worków papierowych wykorzystywany jest najczęściej papier typu Kraft lub Semi Clupak o zróżnicowanej gramaturze. W przypadku stosowania dodatkowych warstw folii w strukturze opakowania, najbardziej popularne są folie wytłoczone z materiału HDPE o grubości od 8 do 12 μm . Zastosowanie worków z papieru wielowarstwowego lub materiału typu papier/folia HDPE/papier dla wielu segmentów przemysłu jest ograniczone. Z uwagi na niski koszt jednostkowy opakowania oraz brak inwestycji w nowoczesne linie pakujące, materiały te są bardzo powszechnie wykorzystywane do pakowania cementu, gipsu, wapna, zapraw klejących, klejów, gładzi, zapraw klejących, mas tynkarskich, nasion i pasz dla zwierząt. Stosowanie materiałów adhezyjnych umożliwia łatwe formowanie worków papierowych do kształtu skrzynkowego. Wadą tego typu rozwiązań jest niska wytrzymałość na rozdarcie, wydłużenie przy zerwaniu, odporność na uderzenie, barierowość dla pary wodnej oraz wysoka chłonność wody, co w konsekwencji prowadzi do zwiększonej ilości uszkodzonych worków, obniżonego czasu składowania lub zwiększonych wymagań dotyczących warunków magazynowania spakowanego produktu. Z powodu obniżonych właściwości mechanicznych i zwiększonych wymagań logistycznych, nawet do 2% worków wykonanych z papieru i dostarczanych do producentów materiałów sypkich lub granulowanych ulega uszkodzeniu przed użyciem do pakowania. Niewystarczająca barierowość na wilgoć dla tej grupy opakowań jest obecnie jednym z istotnych czynników limitujących możliwość wdrożenia wielu innowacyjnych produktów z branży chemii budowlanej. Ponadto, struktura papieru nieodwracalnie zmienia się pod wpływem wzrostu wilgoci, co ma bezpośredni wpływ na obniżenie właściwości mechanicznych. Kolejnym aspektem ograniczającym rozwój opakowań wielomateriałowych zawierających papier i folię PE jest konieczność rozdzielania obu rodzajów tworzyw w celu przeprowadzenia efektywnego recyklingu materiałowego.

Zastosowanie worków z tkanin z włókna polipropylenowego dla wielu wyrobów jest utrudnione z uwagi na niską szczelność, barierowość i ograniczone możliwości zadruku. Struktura tkaniny PP zapewnia również szereg zalet, m.in. bardzo wysoką wytrzymałość na rozciąganie i przewodność, co jest kluczowe w przypadku pakowania tzw. produktów oddychających. Stosowanie tego typu worków jest powszechne dla wyrobów przemysłu zbożowo-młynarskiego, cukru, pasz, węgla miału.

Worki wykonane z folii z materiałów polimerowych posiadają zazwyczaj mniejszą masę w porównaniu z odpowiednikami wykonanymi z papieru, co pozwala na obniżenie śladu węglowego opakowania. Dzięki łatwości zgrzewania materiału opakowaniowego, zapewniona jest większa szczelność i ochrona przed zanieczyszczeniami. Możliwość modyfikacji formulacji surowcowej folii z tworzyw sztucznych

umożliwia zwiększenie barierowości, zabezpieczając przed przenikaniem tlenu, wilgoci i zapachu. Ponadto, worki przetworzone z folii z tworzywa sztucznego w porównaniu z workami wykonanymi z papieru wykazują lepszą tendencję do ustawiania w stopy na ładunkach paletowych, co prowadzi do oszczędności miejsca magazynowego i redukcji kosztów transportu. Wadą opakowań wykonanych z tworzyw sztucznych jest wrażliwość na podwyższone temperatury (temperatura topnienia polietylenu zawiera się w zakresie od 105 do 135°C).

Stosowanie folii o niezbalansowanych właściwościach mechanicznych prowadzi zazwyczaj do konieczności stosowania opakowań o relatywnie dużej grubości, np. powyżej 0,130 mm dla worków o masie spakowanego produktu netto 25 kg. Ponadto, wytłaczanie kompozycji zawierającej wysoką zawartość metalocenowego liniowego polietylenu niskiej gęstości I lub II generacji, polietylenu średniej gęstości, polietylenu dużej gęstości może być związane z pogorszoną wydajnością, stabilnością i ekonomią procesu wytłaczania. Na obniżenie wydajności i stabilności procesu wytłaczania z rozdmuchem wpływać może wysokie ciśnienie stopu (powyżej 45 MPa), szeroki rozrzut grubości (parametr 2 sigma dla profilu grubości w pomiarze online powyżej 4%), wysokie siły ścinające, zwiększone obroty ślimaków układów uplastyczniających i w następstwie zwiększony pobór energii właściwej (powyżej 0,35 kWh/kg).

Podwyższenie wybranych parametrów mechanicznych folii osiągane jest w zakresie modyfikacji składu surowcowego materiałów polimerowych oraz warunków przetwórczych. Popularną praktyką jest zwiększanie orientacji wytłaczanego materiału przez zwiększenie współczynnika rozdmuchu powyżej 3:1. Wymaga to zazwyczaj zastosowania głowicy z ustnikiem o mniejszej średnicy (najczęściej poniżej 280 mm), co z kolei może wpływać na obniżenie wydajności procesu. Ponadto, stosowanie głowic z ustnikiem o niskiej średnicy (poniżej 180 mm) jest technicznie utrudnione dla linii 5-warstwowych.

Na podstawie przykładów rozwiązań znanych ze stanu techniki oraz obecnie stosowanych w przemyśle rozwiązań technologicznych, stwierdzić można, że folie wytwarzane współcześnie z materiałów polimerowych do przetwarzania na worki przemysłowe do pakowania ładunków o masie powyżej 18 kg, posiadają strukturę mono lub wielowarstwową. Folie opisane w przykładach ze stanu techniki charakteryzują się brakiem pakietu środków pomocniczych zapewniających stabilizację UV powyżej 12 miesięcy. Przykłady znane ze stanu techniki nie ujawniają w sposób precyzyjny parametrów opisujących wydajność i stabilność procesu wytłaczania, jak również współczynników określających rozrzut grubości folii, co uznaje się za jeden z krytycznych parametrów stanowiących o jakości opakowania. Technologia jednoosiowej orientacji folii MDO pozwala na produkcję folii o niskiej grubości, bardzo wysokiej wytrzymałości na rozciąganie i sztywności, ale obniżonej wytrzymałości na rozdarcie w kierunku wzdłużnym. Zestaw niezbalansowanych właściwości mechanicznych ogranicza powszechne zastosowanie folii otrzymywanej w procesie MDO. Metoda ta jest również znacznie bardziej złożona, a zatem droższa niż standardowa technologia produkcji folii wytłaczanej z rozdmuchem.

Istotą wynalazku, którym jest folia wielowarstwową, zwłaszcza do produkcji worków na materiały sypkie i granulowane, wytwarzana z materiałów polimerowych w procesie współwytłaczania z rozdmuchem pionowo w górę, polega na tym, że folia składa się z trzech warstw o łącznej grubości zawierającej się w przedziale od 0,060 do 0,160 mm, gdzie grubość warstwy środkowej B stanowi korzystnie 70% grubości folii i korzystnie zawiera się w przedziale od 0,042 do 0,112 mm, a grubość warstwy zewnętrznej A jest równa grubości warstwy zewnętrznej C, gdzie grubość każdej z warstw zewnętrznych A i C stanowi korzystnie 15% i korzystnie zawiera się w przedziale od 0,009 do 0,24 mm, przy czym warstwę zewnętrzną A stanowi mieszanina metalocenowego polietylenu liniowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 66% do 82%, plastomeru o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,6 do 1,6 g/10 min i gęstości od 0,885 do 0,915 g/cm³, korzystnie kopolimeru etylenu i oktenu, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 15% do 30%, najkorzystniej 22,5%, koncentratu węgla wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, najkorzystniej w ilości 2%, stabilizatora UV o stężeniu od 15% do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, najkorzystniej w ilości 1,4% oraz dodatku wspomagającego wytłaczanie, o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów, najkorzystniej w ilości 0,5%, dalej warstwa środkowa B stanowi mieszaninę bimodalnego kopolimeru etylenu i heksenu o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,2 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 59% do 75%, polietylenu średniej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia nie większym niż 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale

od 15% do 20%, najkorzystniej 17,5%, koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 5% do 15%, najkorzystniej 10%, stabilizatora UV o stężeniu od 15% do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, najkorzystniej w ilości 1,4% oraz barwnika białego o stężeniu tlenku tytanu (IV) od 65% do 75%, masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,6 do 2,6 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, najkorzystniej w ilości 4%, natomiast warstwę zewnętrzną C stanowi mieszanina metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie korzystnie wynosi 87,1%, bimodalnego metalocenowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,3 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, najkorzystniej w ilości 10%, koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, najkorzystniej w ilości 1%, stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, najkorzystniej w ilości 1,4% oraz dodatku wspomagającego wytłaczanie o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów, najkorzystniej w ilości 0,5%.

Szczególnie korzystnym jest gdy warstwą zgrzewalną jest warstwa zewnętrzna A.

Korzystnym także jest gdy bimodalny kopolimer etylenu i heksenu średniej gęstości jest terpolimerem, jak również korzystnym jest gdy bimodalny kopolimer etylenu i heksenu średniej gęstości jest metalocenowym kopolimerem etylenu i heksenu.

Wszystkie procenty to procenty wagowe

Folię wielowarstwową według wynalazku wytwarza się sposobem, który polega na tym, że w pierwszej kolejności każdy ze składników kompozycji polimerowej w formie granulatu, w ilościach określonych w składzie kompozycji polimerowej, dozuje się z przynajmniej jednoprocentową dokładnością dozowania do miksera za pomocą układu dozowników grawimetrycznych umożliwiających dostarczanie co najmniej pięciu składników kompozycji polimerowej do każdej z wytłaczarek osobno, po czym następuje wymieszanie składników kompozycji i dozowanie tak przygotowanej mieszanki do strefy zasilania układu uplastyczniającego składającego się trzech wytłaczarek jednoślakowych, przy czym wytłaczarka 1 wytwarza warstwę A, wytłaczarka 2 wytwarza warstwę B, a wytłaczarka 3 wytwarza warstwę C, który to układ wyposażony jest w ślimaki o powłoce bimetalicznej i stosunku długości L części roboczej do jego średnicy D zawierającym się w przedziale od 30 do 32, dalej następuje podgrzanie, wymieszanie, sprężanie i uplastycznianie poprzez działanie zespołu grzałek i wentylatorów rozmieszczonych wzdłuż wytłaczarek, przy ciśnieniu stopu od 25 do 45 MPa, korzystnie 35 MPa i temperaturze stopu zawierającej się w przedziale od 190 do 220°C, korzystnie 205°C, po czym uplastyczniony materiał polimerowy transportuje się przez łącznik ze zmieniającym się sit filtracyjnych do głowicy z trzema kanałami, wyposażonej w ustnik o średnicy od 120 do 280 mm, korzystnie 200 mm, ze strefą wewnętrznego podgrzewania ustnika i szczeliną ustnika od 1,4 do 2,4 mm, dalej następuje formowanie i rozdmuchiwanie strumieniem powietrza rękawa foliowego do oczekiwanego wymiaru, poprzez działanie wewnętrznego układu chłodzenia oraz pierścienia chłodzącego o regulowanej wysokości i minimum dwóch kanałach wylotowych powietrza, przy czym temperatura powietrza chłodzącego zawiera się w przedziale od 9 do 13°C, automatycznych czujników szerokości i grubości oraz kalibratora, następnie za pomocą układu rolek następuje składanie rękawa do postaci podwójnie złożonej wstęgi rękawa, wyciąganie pionowo w górę wstęgi folii za pomocą zespołów kalandrów odciagu górnego z systemem chłodzenia, transport folii za pomocą systemu rolek, aktywowanie powierzchni zewnętrznej folii za pomocą aktywatora koronowego, regulowanie ustawienia wstęgi folii za pomocą układacza, po czym poprzez działanie napędu kontaktowego i centralnego folię nawija się na tuleje umieszczone na wałkach rozprężnych.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku osiągnięto następujące korzyści techniczno-użytkowe:

- wydłużenie okresu przydatności do użycia pakowanego produktu poprzez dobór zbalansowanych właściwości mechanicznych, zawartość wyselekcjonowanego typu stabilizatora UV, odpowiedzialnego za opóźnianie procesu starzenia i ochronę materiału polimerowego przed degradacją na skutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego przez okres minimum 24 miesięcy,

- zwiększenie szybkości procesu pakowania na automatycznej maszynie formującej, wypełniającej i zgrzewającej w odniesieniu do analogicznego procesu dla worków wykonanych z alternatywnych materiałów opakowaniowych,
- poprawa wytrzymałości na przebicie i rozdarcie,
- zwiększenie odporności na wydłużenie przy rozciąganiu (większa elastyczność),
- zmniejszenie nasiąkliwości i poprawa parametrów barierowości i dla wilgoci,
- możliwość produkcji folii wielowarstwowej zarówno w postaci rękawa z zakładkami, jak również w procesie wytłaczania folii w postaci taśmy,
- osiągnięcie wysokiej stabilności, wydajności i ekonomii procesu wytłaczania folii.

Zastosowanie rozwiązania według wynalazku umożliwia zatem wytworzenie szczelnych worków, gwarantujących dłuższy okres przechowywania, korzystnie dla materiałów higroskopijnych, mniejszą ilość uszkodzeń worków i strat spakowanego materiału. Wyroby sypkie lub granulowane spakowane w worki przetworzone z folii według wynalazku, dzięki szczelności, odporności na wilgoć i promieniowanie UV opakowania przez okres minimum 24 miesięcy (dla klimatu środkowoeuropejskiego i nasłonecznienia do 100 kLy), nie muszą być składowane w zamkniętych halach magazynowanych. W związku z powyższym, wytworzony materiał opakowaniowy o podwyższonych parametrach użytkowych, spełnia wymagania współczesnych pras drukujących, linii pakujących i łańcuchów logistycznych.

W przykładowym lecz nieograniczającym wykonaniu folia wielowarstwowa według wynalazku składa się z trzech warstw o łącznej grubości 0,12 mm, gdzie grubość warstwy środkowej B wynosi 0,084 mm, natomiast grubość warstwy zewnętrznej A jest równa grubości warstwy zewnętrznej C i grubość każdej z nich wynosi 0,018 mm.

Warstwa zewnętrzna A składa się:

- w 81,1% z metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, korzystnie Lumicene mPE M1811 PCE,
- w 15% z plastomeru o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,6 do 1,6 g/10 min i gęstości od 0,885 do 0,915 g/cm³, korzystnie kopolimeru etylenu i oktenu Queo™ 1001,
- w 2% z koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie Granic 422,
- w 1,4% ze stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, korzystnie UV 01271 LD,
- w 0,5% z dodatku wspomagającego wytłaczanie o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów PA 00856 LD.

Warstwa środkowa B składa się:

- w 59,6% z bimodalnego kopolimeru etylenu i heksenu o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,2 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, korzystnie Lumicene Supertough 32ST05,
- w 20% z polietylenu średniej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia nie większym niż 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, korzystnie Borstar FB1350,
- w 15% z koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie Granic 422,
- w 1,4% ze stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, korzystnie UV 01271 LD,
- w 4% z barwnika białego o stężeniu tlenku tytanu (IV) od 65 do 75%, masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,6 do 2,6 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie PWI 8000.

Warstwa zewnętrzna C składa się:

- w 87,1% z metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, korzystnie Lumicene mPE M1810 EP,
- w 10% z bimodalnego metalocenowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,3 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, korzystnie Lumicene Supertough 22ST05,

- w 1% z koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie Granic 422,
- w 1,4% ze stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, korzystnie UV 01271 LD,
- w 0,5% z dodatku wspomagającego wytłaczanie o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów PA 00856 LD.

W innym przykładzie wykonania warstwa zewnętrzna A składa się:

- w 66,1% z metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, korzystnie Lumicene mPE MI 811 PCE,
- w 30% z plastomeru o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,6 do 1,6 g/10 min i gęstości od 0,885 do 0,915 g/cm³, korzystnie kopolimeru etylenu i oktenu Queo™ 1001,
- w 2% z koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie Granic 422,
- w 1,4% ze stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, korzystnie UV 01271 LD,
- w 0,5% z dodatku wspomagającego wytłaczanie o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów PA 00856 LD.

Warstwa środkowa B składa się:

- w 74,6% z bimodalnego kopolimeru etylenu i heksenu o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,2 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, korzystnie BorShape FX1002,
- w 15% z polietylenu średniej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia nie większym niż 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, korzystnie Borstar FB1350,
- w 5% z koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie Granic 422,
- w 1,4% ze stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, korzystnie UV 01271 LD,
- w 4% z barwnika białego o stężeniu tlenku tytanu (IV) od 65 do 75%, masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,6 do 2,6 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie PWI 8000.

Warstwa zewnętrzna C składa się:

- w 87,1% z metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, korzystnie Lumicene mPE M1810 EP,
- w 10% z bimodalnego metalocenowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku, szybkości płynięcia od 0,3 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, korzystnie Lumicene Supertough 22ST05,
- w 1% z koncentratu węglanu wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, korzystnie Granic 422,
- w 1,4% ze stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, korzystnie UV 01271 LD,
- w 0,5% z dodatku wspomagającego wytłaczanie, o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów PA 00856 LD.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia dla wymienionych materiałów polimerowych podano dla normy ISO 1133, przy obciążeniu 2,16 kg i temperaturze 190°C. Gęstość przytoczonych materiałów polimerowych określono dla normy 1183. Procentowa zawartość poszczególnych materiałów oznacza stężenie, procentowe wagowe.

Folia według wynalazku nie ogranicza się do opisanych powyżej przykładów wykonania. Skład kompozycji polimerowej do produkcji folii wielowarstwowej według wynalazku dotyczy także wszystkich kombinacji korzystnych postaci wykonania, o ile się one wzajemnie nie wykluczają.

Zużyta po okresie użytkowania folia, jest doskonałym surowcem do recyklingu materiałowego. Ponadto, poprzez zastosowanie koncentratu węgla wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości obniżono ślad węglowy opakowania w porównaniu z foliami wytłoczonymi z materiałów polimerowych z udziałem minerałów pochodzących ze źródeł odnawialnych o udziale mniejszym niż 3%.

W tabeli 1 przedstawiono materiały polimerowe wykorzystane do wytłoczenia folii referencyjnej oraz folii według przykładów wykonania wynalazku.

Tab. 1. Materiały polimerowe użyte do wytworzenia przykładów folii będących przedmiotem wynalazku oraz folii referencyjnej

Lp.	Rodzaj materiału	Symbol materiału	Producent
1.	LMDPE	BorShape FX1002	Borealis AG
2.	MDPE	Borstar FB1350	Borealis AG
3.	LDPE	FT5230	Borealis AG
4.	koncentrat CaCO ₃ i LLDE	Granic 422	GCR
5.	mLDPE	Lumicene mPE M1810 EP	Total Petrochemicals
6.	mLDPE	Lumicene mPE M1811 PCE	Total Petrochemicals
7.	mPE	Lumicene Supertough 22ST05	Total Petrochemicals
8.	mPE	Lumicene Supertough 32ST05	Total Petrochemicals
9.	MDPE	Marlex HHM TR-131	Saudi Polymers Company
10.	wspomagacz wytłaczania	PA 00856 LD	Constab
11.	barwnik biały	PW1 8000	A. Schulman
12.	plastomer	Queo™ 1001	Borealis AG
13.	stabilizator UV	POLYBATCH® UVK 90	A. Schulman
14.	stabilizator UV	UV 01271 LD	Constab

W tabelach 2 i 3 ujawniono przykłady składu kompozycji polimerowej do produkcji, folii trójwarstwowej o nominalnej grubości 0,120 mm, zbalansowanych właściwościami mechanicznymi, wydłużonym okresie użytkowania oraz bardzo dobrej przetwarzalności na prasach drukujących i liniach do produkcji worków. W tabeli 4 przedstawiono przykład formułacji folii referencyjnej o nominalnej grubości 0,140 mm, na podstawie informacji znanych ze stanu techniki.

Tab. 2. Przykład W1 – skład folii wielowarstwowej będącej przedmiotem wynalazku

Warstwa	Zawartość procentowa warstwy [%]	Symbol materiału	Zawartość procentowa materiału w warstwie [%]
A	15	Lumicene mPE M1811 PCE	81,1
		Queo™ 1001	15
		Granic 422	2
		UV 01271 LD	1,4
		PA 00856 LD	0,5
B	70	Lumicene Supertough 32ST05	59,6
		Borstar FB1350	20
		Granic 422	15
		UV 01271 LD	1,4
		PW1 8000	4
C	15	Lumicene mPE M1810 EP	87,1
		Lumicene Supertough 22ST05	10
		Granic 422	1
		UV 01271 LD	1,4
		PA 00856 LD	0,5

Tab. 3. Przykład W2 – skład folii wielowarstwowej będącej przedmiotem wynalazku

Warstwa	Zawartość procentowa warstwy [%]	Symbol materiału	Zawartość procentowa materiału w warstwie [%]
A	15	Lumicene mPE M1811 PCE	66,1
		Queo™ 1001	30
		Granic 422	2
		UV 01271 LD	1,4
		PA 00856 LD	0,5
B	70	BorShape FX1002	74,6
		Borstar FB1350	15
		Granic 422	5
		UV 01271 LD	1,4
		PWI 8000	4
C	15	Lumicene mPE M1810 EP	87,1
		Lumicene Supertough 22ST05	10
		Granic 422	1
		UV 01271 LD	1,4
		PA 00856 LD	0,5

Tab. 4. Przykład R2 składu folii referencyjnej

Warstwa	Zawartość procentowa warstwy [%]	Symbol materiału	Zawartość procentowa materiału w warstwie [%]
A	15	Lumicene mPE M1811 PCE	86,5
		FT5230	10
		Granic 422	3
		PA 00856 LD	0,5
B	70	Marlex HHM TR-131	74,5
		FT5230	20
		POLYBATCH® UVK 90	1
		PWI 8000	4,5
C	15	Lumicene mPE M1810 EP	88,5
		FT5230	10
		Granic 422	1
		PA 00856 LD	0,5

W tabeli 4 zawarto przykład formułacji folii referencyjnej o grubości 0,140 mm, przygotowanej i wytłoczonej na podstawie informacji znanych ze stanu techniki oraz obecnie stosowanych w przemyśle rozwiązań technologicznych. Trzy typy folii R2, W1 i W2 o strukturze trzywarstwowej ABC wytłoczono w formie taśmy na linii Windmüller & Hölscher wyposażonej w trzy wytłaczarki ze ślimakami o powłoce bimetalicznej i stosunku długości L części roboczej do jego średnicy D równym 30 oraz o średnicy 60 mm (A i C) oraz 90 mm (B), głowicę z ustnikiem o średnicy 180 mm i szczeliną ustnika 1,4 mm, przy współczynniku rozdmuchu 3,1:1. Chłodzenie wytłaczanego rękawa foliowego następowało za pomocą pierścienia chłodzącego z regulowaną wysokością i 2 kanałami wylotowymi powietrza oraz za pomocą układu wewnętrznego chłodzenia IBC, przy czym temperatura powietrza wynosiła 11°C. Pomiar grubości realizowany był przez kontaktową pojemnościową jednostkę pomiaru grubości pracującą w układzie rewersującym. Korekcja pomiaru grubości następowała poprzez działanie grzałek, zintegrowanych z komputerem i jednostką pomiaru grubości. Kontrola i korekcja pomiaru szerokości następowała przez zintegrowane działanie jednostki IBC, czujników ultradźwiękowych, ramy pomiaru szerokości i komputera. Wybrane parametry przetwórcze dla procesu wytłaczania z rozdmuchem folii R2, W1 i W2 zawarto w tabeli 5. Średnie ciśnienie stopu w wytłaczarkach obliczono jako średnią ważoną, z wagami dla wytłaczarek A, B, C odpowiednio 60, 90 i 60.

Tab. 5. Wybrane parametry przetwórcze dla procesu wytłaczania referencyjnej folii R2 oraz przykładów folii W1 i W2 wykonanych według wynalazku

Lp.	Nazwa parametru	Wynik			Jednostka
		R2	W1	W2	
1.	Wydajność procesu wytłaczania	385	403	397	kg/h
2.	Średnie ciśnienie stopu w wytłaczarkach	46,1	42,0	41,4	MPa
3.	Współczynnik 2 sigma	3,2	2,3	2,1	%
4.	Współczynnik poboru energii	0,36	0,32	0,33	kWh/kg

W tabeli 6 przedstawiono wybrane parametry dla przykładów referencyjnych materiału opakowaniowego R1 i folii R2 oraz przykładów folii W1 i W2 wykonanych według metody wytwarzania oraz składu kompozycji polimerowej do produkcji folii wielowarstwowej według zastrzeżenia. Przykład referencyjny R1 oznacza materiał typu papier/folia HDPE/papier o sumarycznej nominalnej grubości 0,220 mm stosowany standardowo do produkcji worków do pakowania materiałów budowlanych o masie 25 kg. Kolejne warstwy opakowania posiadają grubość 0,085 mm (papier zadrukowany od strony zewnętrznej worka), 0,010 mm (folia HDPE) i 0,125 mm (papier od strony wewnętrznej worka).

Tab. 6. Wybrane właściwości dla przykładów referencyjnego materiału opakowaniowego R1, referencyjnej folii R2 oraz przykładów folii W1 i W2 wykonanych według wynalazku

Lp.	Rodzaj badania	Wynik				Jednostka	Norma badania
		R1	R2	W1	W2		
1.	Średnia grubość	0,222	0,141	0,121	0,120	mm	PN-ISO 4593
2.	Minimalna grubość	0,188	0,126	0,113	0,115	mm	
3.	Maksymalna grubość	0,265	0,149	0,31	0,129	mm	
4.	Moduł sprężystości wzdłużnej w kierunku wzdłużnym	-	305,8	326,4	402,5	MPa	PN-EN ISO 527-1, PN-EN ISO 527-3
5.	Moduł sprężystości wzdłużnej w kierunku poprzecznym	-	364,5	427,7	451,6	MPa	
6.	Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku wzdłużnym	39,7	23,3	32,0	30,2	MPa	
7.	Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku poprzecznym	23,8	21,9	29,8	27,3	MPa	
8.	Wydłużenie względne przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym	55	723	>750	>750	%	
9.	Wydłużenie względne przy zerwaniu w kierunku poprzecznym	50	714	>750	>750	%	PN-EN ISO 6383-1
10.	Wytrzymałość na rozdzielanie w kierunku wzdłużnym	14,49	77,28	83,67	101,31	N/mm	
11.	Wytrzymałość na rozdzielanie w kierunku poprzecznym	13,55	105,95	124,70	111,43	N/mm	PN-EN ISO 7765-1
12.	Odporność na uderzenie metodą swobodnie spadającego grotu	1,1	3,3	12,8	7,9	g/μm	PN-EN ISO 62:2000
13.	Chłonność wody	129	0,1	0,1	0,1	%	PN-C-89258-1
14.	Zawartość wtrąceń	-	najwyższa	najniższa	średnia	-	

Oznaczanie grubości wykonano zgodnie z normą PN-ISO 4593 „Tworzywa sztuczne. Folie i płyty. Oznaczanie grubości metodą skaningu mechanicznego za pomocą grubościomierza czujnikowego”. Średnia, minimalna i maksymalna grubość oraz parametr 2 sigma są podstawowymi parametrami oceny jakości folii. Parametr 2 sigma odczytano na podstawie wskazań automatycznego systemu pomiaru grubości w trakcie wytłaczania folii, po upływie 45 minut od ustabilizowania się procesu. Współczynnik ten jest miarą rozrzutu i zmienności grubości folii. Niska wartość parametru 2sigma stanowi o wysokiej stabilności procesu i jest podstawowym wymogiem dla uzyskania równego nawoju i poprawnego przetwórstwa w takich procesach jak drukowanie, formowanie, napełnianie, zgrzewanie. Badania właściwości statycznej wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia względnego przy rozciąganiu oraz modułu sprężystości wzdłużnej przeprowadzono w warunkach statycznego rozciągania z wykorzystaniem pionowej maszyny wytrzymałościowej z pneumatycznym układem mocowania próbek zgodnie z normą

PN-EN ISO 527-1 „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 1: Zasady ogólne” oraz PN-EN ISO 527-3 „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Warunki badań folii i płyt”. Pomiary prowadzono przy szybkości rozciągania wynoszącej 100 mm/min. Oznaczanie wytrzymałości na rozdzielanie metodą spodni wykonano według normy PN-EN ISO 6383-1 na poziomej maszynie wytrzymałościowej. Moduł sprężystości wzdłużnej jest miarą sztywności materiału. Zbyt niska sztywność odniesiona do grubości opakowania może być powodem niewłaściwego układania się folii podczas procesów przetwórczych, m. in. podczas formowania i zgrzewania worków. Jest to również ważny parametr decydujący o łatwości układania worków w stosy na ładunkach paletowych.

Statyczna wytrzymałość na rozciąganie oraz wytrzymałość na rozdzielanie są istotnymi parametrami opisującymi podatność opakowania na rozerwanie czy rozdarcie w trakcie układania, przenoszenia czy transportu.

W zależności od kierunku obciążenia folii, decydujące są parametry mechaniczne w kierunku wzdłużnym lub poprzecznym. Odporność na uderzenie metodą swobodnie spadającego grotu zbadano zgodnie z normą PN-EN ISO 7765-1 „Folie i płyty z tworzyw sztucznych. Oznaczanie odporności na uderzenie metodą swobodnie spadającego grotu. Część 1: metoda stopniowego wyznaczania”, według metody B.

Badanie przeprowadzono na urządzeniu do pomiaru udarności metodą spadającego grotu z podciśnieniowym systemem mocowania próbek.

Odporność na uderzenie metodą swobodnie spadającego grotu jest miarą dynamicznej wytrzymałości opakowania np. w przypadku spadku napełnionego worka z wysokości. Chłonność wody badano według normy PN-EN ISO 62:2000. Właściwość ta określa zdolność do wchłaniania wody przez dany materiał. Jest to jeden z parametrów informujących o przydatności do pakowania materiałów higroskopijnych oraz składowania spakowanych worków na niezadaszonym magazynie. W przypadku stosowania papieru, większa wilgotność istotnie wpływa na obniżenie parametrów wytrzymałościowych materiału opakowaniowego. Wady wykonania dla folii, tj. zawartości wtrąceń w postaci żeli na folii, oceniono organoleptycznie zgodnie z normą PN-C-89258-1 „Folie opakowaniowe. Metody badań”. Zawartość wtrąceń oceniono wyłącznie w odniesieniu do folii R2, W1 i W2. Jest to jeden z ważnych wskaźników informujących o jakości przetwórstwa kompozycji polimerowej i dalszej przydatności folii m.in. do zadrzewienia i zgrzewania.

Zastosowanie bimodalnego metalocenowego polietylenu niskiej gęstości zamiast polietylenu niskiej gęstości w warstwach zewnętrznych oraz bimodalnego kopolimeru etylenu i heksenu średniej gęstości zamiast polietylenu średniej gęstości lub polietylenu dużej gęstości w warstwie środkowej, a także wskazanych w opisie parametrów przetwórczych, umożliwiło realizację procesu wytłaczania z rozdmuchem, który charakteryzuje się ciśnieniem stopu w zakresie od 25 do 45 MPa, wysoką wydajnością wytłaczania powyżej 390 kg/h, poborem energii właściwej poniżej 0,35 kWh/kg, przy zachowaniu niskiego parametru rozrzutu grubości folii 2 sigma poniżej 3%.

Zastosowanie głowicy wytłaczającej z ustnikiem o średnicy od 120 do 280 mm, pozwala na produkcję folii ze współczynnikiem rozdmuchu od 2,5:1 do 4,5:1 i w efekcie osiągnięcie korzystnych parametrów mechanicznych folii bez wpływu na obniżenie wydajności i stabilności procesu. Wydajność i stabilność procesu wytłaczania folii z rozdmuchem zdefiniowano za pomocą wzoru:

$$C_{ws} = \frac{W}{d_u \times p \times 2\sigma} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h} \times \text{mm} \times \text{bar}} \right],$$

gdzie:

C_{ws} – współczynnik wydajności i stabilności procesu wytłaczania folii z rozdmuchem [kg/(h x mm)],

W – wydajność procesu wytłaczania [kg/h],

d_u – średnica ustnika [mm],

p – średnie ciśnienie stopu w wytłaczarkach podczas procesu wytłaczania [bar],

2σ – parametr rozrzutu grubości folii podczas procesu wytłaczania [%],

przy czym sposób wytwarzania i skład kompozycji polimerowej według wynalazku zapewnia współczynnik wydajności i stabilności procesu wytłaczania o wartości korzystnie 0,2 lub wyższej:

$$C_{ws} \geq 0,2$$

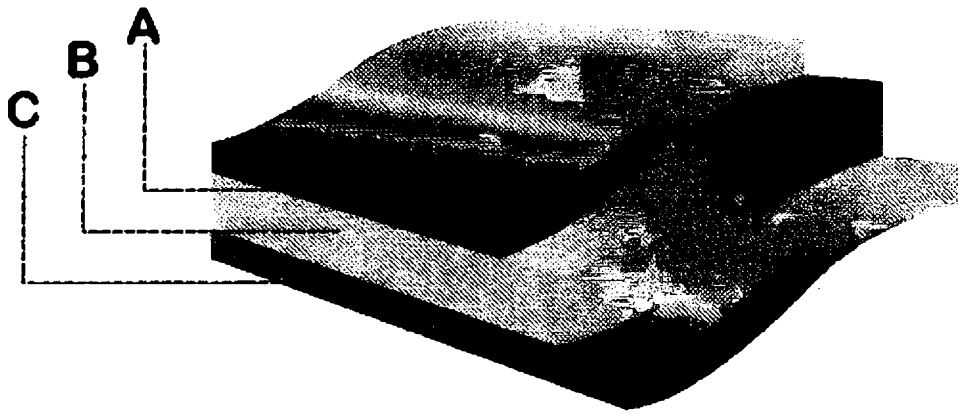
Zastosowanie wyselekcjonowanej kompozycji polimerowej i warunków przetwórczych zgodnie z opisem wynalazku pozwala na wytworzenie folii o obniżonej grubości i nie pogorszonych parametrach

w stosunku do rozwiązań znanych ze sianu techniki, co pozwalana obniżenie kosztów jednostkowych opakowania oraz kosztów logistycznych. Np. 1000 kg folii referencyjnej o grubości 0,140 mm, pozwala na produkcję ok. 8 686 sztuk worków do pakowania materiałów granulowanych o masie 25 kg dla 1 opakowania. Zapewnia to spakowanie ok. 217 150 kg materiałów granulowanych. Dla porównania, 1000 kg folii o grubości 0,120 mm, będącej przedmiotem wynalazku, pozwala na wytworzenie ok. 10 133 sztuk worków z granulatem o łącznej masie netto 253 325 kg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Folia wielowarstwowa, zwłaszcza do produkcji worków na materiały sypkie i granulowane, wytwarzana z materiałów polimerowych w procesie współwytłaczania z rozdmuchem pionowo w górę, **znamienna tym**, że składa się z trzech warstw o łącznej grubości zawierającej się w przedziale od 0,060 do 0,160 mm, gdzie grubość warstwy środkowej B stanowi korzystnie 70% grubości folii i korzystnie zawiera się w przedziale od 0,042 mm do 0,112 mm, a grubość warstwy zewnętrznej A jest równa grubości warstwy zewnętrznej C, gdzie grubość każdej z warstw A i C stanowi korzystnie 15% grubości folii i korzystnie zawiera się w przedziale od 0,009 mm do 0,024 mm, przy czym warstwę zewnętrzną A stanowi mieszanina metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 66% do 82% wag., plastomeru o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,6 do 1,6 g/10 min i gęstości od 0,885 do 0,915 g/cm³, korzystnie kopolimeru etylenu i oktenu, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 15% do 30% wag., korzystnie 22,5% wag. koncentratu węgla wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, w ilości 2% wag. stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, w ilości 1,4% wag. dodatku wspomagającego wytłaczanie o gęstości od 0,900 do 940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów, w ilości 0,5% wag. dalej warstwa środkowa B stanowi mieszaninę bimodalnego kopolimeru etylenu i heksenu o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,2 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 59% do 75% wag. polietylenu średniej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia nie większym niż 1,2 g/10 min i gęstości od 0,930 do 0,945 g/cm³ którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 15% do 20% wag. korzystnie 17,5% wag. koncentratu węgla wapnia i liniowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2400 g/cm³ którego zawartość procentowa w warstwie zawiera się w przedziale od 5% wag. do 15% wag., korzystnie 10% wag. stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, w ilości 1,4% wag. oraz barwnika białego o stężeniu tlenku tytanu (IV) od 65 do 75%, masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,6 do 2,6 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, w ilości 4% wag., natomiast warstwę zewnętrzną C stanowi mieszanina metalocenowego polietylenu linowego niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,5 do 1,5 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, którego zawartość procentowa w warstwie korzystnie wynosi 87,1% wag. bimodalnego metalocenowego polietylenu niskiej gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 0,3 do 1,2 g/10 min i gęstości od 0,910 do 0,930 g/cm³, w ilości 10% wag. koncentratu węgla wapnia i liniowego polietylenu niskiej wag. gęstości o masowym wskaźniku szybkości płynięcia od 1,2 do 2,2 g/10 min i gęstości od 1,600 do 2,400 g/cm³, w ilości 1% wag. stabilizatora UV o stężeniu od 15 do 25% wag. amin z zawadą przestrzenną i gęstości od 0,920 do 1,600 g/cm³, w ilości 1,4% wag. oraz dodatku wspomagającego wytłaczanie o gęstości od 0,900 do 0,940 g/cm³, korzystnie koncentratu polietylenu i fluoroelastomerów, w ilości 0,5% wag.
2. Folia według zastr. 1 **znamienna tym**, że warstwą zgrzewalną jest warstwa zewnętrzna A.
3. Folia według zastr. 1 albo zastr. 2 **znamienna tym**, że bimodalny kopolimer etylenu i heksenu średniej gęstości jest terpolimerem.
4. Folia według zastr. 1 albo zastr. 2 **znamienna tym**, że bimodalny kopolimer etylenu i heksenu średniej gęstości jest metalocenowym kopolimerem etylenu i heksenu.

Rysunek



Fig,1