

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242043 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **426741**

(22) Data zgłoszenia: **2018.08.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.02.24 BUP 05/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.09 WUP 02/2023**

(51) MKP:

B32B 7/02 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**BOGUCKI FOLIE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Jatne, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

PIOTR BOGUCKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

Grażyna Tomaszewska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania folii wysokobarierowej termoformalnej i folia wysokobarierowa termoformalna wytworzona tym sposobem

PL 242043 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii wysokobarierowej termoformowalnej i folia wysokobarierowa termoformowalna wytworzona tym sposobem, przeznaczona przede wszystkim do pakowania produktów żywnościowych, takich jak: mięso, sery, wędliny, owoce i inne.

Z opisu wynalazku nr US2018304594(A1), znana jest termoformowalna, ciągniona i kurczliwa folia wielowarstwowa, charakteryzująca się dobrymi właściwościami w stosunku do tlenu i pary wodnej. Składa się ona z dziewięciu warstw, wykonanych z poliamidu amorficznego, kopolimeru etylenu z alkoholem etylowym, polietylenu o niskiej gęstości i liniowego polietylenu o niskiej gęstości.

Znane i obecnie powszechnie stosowane na rynku folie opakowaniowe, charakteryzują się dużą podatnością na uszkodzenia mechaniczne powstające w trakcie procesu pakowania towarów i następnie podczas transportu. Główną przyczyną uszkodzeń dotychczas stosowanych folii jest pocienianie folii na narożach opakowania, do czego dochodzi najczęściej podczas termoformowania. Znane i obecnie używane folie do pakowania produktów żywnościowych wykazują zbyt dużą przepuszczalność dla tlenu, który wnikając do opakowania przyczynia się do rozwoju niekorzystnych zjawisk mikrobiologicznych i tym samym powoduje zaburzenia stabilnych warunków wewnątrz opakowania co skutkuje przedwczesnym psuciem się opakowanej taką folią żywności. Istotną wadą znanych dotychczas folii opakowaniowych jest również niska barierowość dla dwutlenku węgla co wynika z pakowania żywności w atmosferze modyfikowanej. Dotychczas powszechnie znane sposoby pakowania w powietrzu atmosferycznym zastępuje się pakowaniem poprzez wypełnienie przestrzeni w opakowaniu mieszaniną gazów, w tym dwutlenku węgla. Czyni się tak z uwagi na właściwości bakteriostatyczne dwutlenku węgla, hamujące wzrost bakterii gram-ujemnych oraz drożdży i pleśni.

Niska barierowość dotychczas stosowanych folii w stosunku do dwutlenku węgla powoduje ułatwienie się tego gazu i zmianę właściwości atmosfery wewnątrz opakowania. Atmosfera wewnątrz opakowania z ochronnej, przedłużającej przydatność żywności do spożycia przekształca się w atmosferę sprzyjającą psuciu się zawartości.

Do niedoskonałych, nie spełniających oczekiwań cech obecnie stosowanych folii opakowaniowych do żywności, należy zaliczyć także niewystarczającą ich przezroczystość, co uniemożliwia klientom dokładną ocenę towaru pod względem wyglądu i jakości przed dokonaniem zakupu. Nieprzejrzystość folii powoduje niepewność klientów czy zakupiony produkt jest świeży, czy wyróżnia się cechami wizualnymi, o jakie rzeczywiście im chodzi.

Celem rozwiązania, zgodnie z wynalazkiem jest wyeliminowanie dotychczasowych niedogodności poprzez opracowanie sposobu wytwarzania folii opakowaniowej o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, głównie na rozerwania i przebicia, przede wszystkim na narożach, łatwo poddającej się termoformowaniu, wyróżniającej się maksymalnie ograniczoną przepuszczalnością gazów, głównie tlenu i dwutlenku węgla oraz zwiększoną transmisją światła.

Istotę wynalazku stanowi sposób wytwarzania folii wysokobarierowej termoformowalnej i folia wytworzona tym sposobem, utworzona z jedenastu warstw wykonanych z różnych surowców, w odmiennym składzie procentowym, zespolonych ze sobą.

Sposób, wytwarzania wysokobarierowej termoformowalnej folii, zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że uformowaną uprzednio jedenastowarstwową folię, od strony wewnętrznej warstwy A, utworzonej w 100% z poliamidu 6/6.6 napyła się wodą z odległości 10–20 cm, korzystnie 15 cm, dozując wodę w ilości 5ml/m² powierzchni folii, a po napyleniu folię sezonuje się przez 24 godziny w temperaturze 80–90°C, korzystnie 85°C.

Wysokobarierowa, termoformowalna folia, zgodnie z rozwiązaniem, jest utworzona z rozmieszczonej w środku barierowej warstwy i połączonych z nią trwale, rozmieszczonych po obu stronach wewnętrznych warstw i zewnętrznych warstw. Środkowa warstwa E o grubości 6–10 μm, pełniąca rolę warstwy barierowej, jest wytworzona w 100% z kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego, wykazującego dobrą adhezję z poliamidami, odpornego na działanie warunków atmosferycznych, na działanie tłuszczów i na sterylizację przy użyciu promieniowania gamma. Stwierdzono także doskonałą barierowość tego związku dla takich gazów jak: tlen, azot, dwutlenek węgla i hel, a ponadto barierowość dla zapachów i łatwość barwienia. Należy dodać, że składniki barierowej warstwy E, kopolimer etylenu i alkoholu winylowego nadają się do kontaktu z żywnością.

Po obu stronach, do barierowej warstwy E dolegają warstwy o grubości 18–22 μm, wykonane w 100% z poliamidu 6/6.6, tworzywa krystalicznego o gęstości 1,14 g/cm³, o temperaturze topnienia

około 192°C, wyróżniającego się dobrymi właściwościami mechanicznymi, dużą wytrzymałością na rozciąganie, odpornością na ścieranie i stosunkowo małym współczynnikiem tarcia. Stwierdzono, że poliamid 6/6.6 wykazuje stosunkowo wysoką stabilność termiczną do temperatury 310°C. Powyżej tej temperatury następuje rozkład poliamidu i wydzielanie tlenu węgla, amoniaku i kaprolaktramu oraz innych związków. Warstwą dolegającą z jednej strony do barierowej warstwy E, jest wewnętrzna warstwa D, zaś po przeciwnej stronie zewnętrzna warstwa F.

Wewnętrzna warstwa D jest połączona z wewnętrzną warstwą C o grubości 4–8 µm, wytworzoną z mieszanki polietylenu liniowego, szczepionego bezwodnikiem maleinowym użytym w ilości 60% i 40% polietylenu o niskiej gęstości. Ten sam skład posiada granicząca z wewnętrzną warstwą C wewnętrzna warstwa B. Polietylen niskiej gęstości, wchodzący w skład wewnętrznej warstwy C i B stanowi tworzywo krystaliczne 40–50% o gęstości 0,918–0,935 g/cm³ i temperaturze topnienia około 105°C. Wykazuje dobrą udarność i elastyczność, również w warunkach niskich temperatur. Surowiec ten jest miękki, podatny na starzenie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Ponadto jest odporny na działanie chemikaliów i podatny na korozję naprężeniową.

Krańcowa wewnętrzna warstwa A, o grubości 18–22 µm jest w 100% wykonana z poliamidu 6/6.6.

Dolegająca do opisanej powyżej zewnętrznej warstwy F, zewnętrzna warstwa G ma grubości 6–10 µm i jest wykonana z mieszanki polietylenu o niskiej gęstości, użytego w ilości 40% i polietylenu liniowego, szczepionego bezwodnikiem maleinowym użytym w ilości 60%. Zewnętrzna warstwa H oraz połączona z nią zewnętrzna warstwa I mają grubość 30–34 µm każda i są wykonane w 100% z polietylenu niskiej gęstości, tworzywa krystalicznego o gęstości 0,918–0,935 g/cm³ i temperaturze topnienia około 105°C, charakteryzującego się dobrą udarnością i elastycznością, również w warunkach chłodniczych. Surowiec ten jest podatny na starzenie pod wpływem działania promieni ultrafioletowych, odporny na działanie chemikaliów i korozji naprężeniowej.

Do zewnętrznej warstwy I dolega zewnętrzna warstwa J o grubości 32–34 µm, wykonana w 100% z polietylenu niskiej gęstości.

Skrajna zewnętrzna warstwa K ma grubość 14–16 µm. Jest wykonana z mieszanki polietylenu liniowego niskiej gęstości, użytego w ilości 80%, polietylenu niskiej gęstości użytego w ilości 18,5% oraz dodatku poślizgowego w ilości 1,5%.

Należy wskazać, że temperatura przetwórstwa polietylenu liniowego, stosowanego głównie w technologii wytłaczania elementów, takich jak rury, folie, kable wynosi 160–260°C. Surowiec ten wykazuje dobrą przetwarzalność, niską absorpcję wilgoci, doskonałą odporność chemiczną. Do jego zalet należy zaliczyć doskonałą izolacyjność prądową, z ponadto, że nadaje się do kontaktowania z żywnością.

Dodatek koncentratu środka poślizgowego i antyblokującego do skrajnej warstwy zewnętrznej K, zapewnia uzyskanie wyważonych własności powierzchniowych. Amidy zawarte w tym związku łączą się bardzo dokładnie z rozproszoną krzemionką, umożliwiając uzyskanie przez folię optymalnych właściwości optycznych.

Sposób, wytwarzania wysokobarierowej termoformowalnej folii, zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że uformowaną uprzednio jedenastowarstwową folię, od strony skrajnej wewnętrznej warstwy A, utworzonej w 100% z poliamidu 6/6.6 napyła się wodą z odległości 10–20 cm, korzystnie 15 cm, dozując wodę w ilości 5 ml/m² powierzchni folii. Napyłoną wodą folię sezonuje się przez 24 godziny w temperaturze 80–90°C, korzystnie 85°C.

Określona w toku wielokrotnych doświadczeń odległość napyłania wody na powierzchnię folii, warstwa A, przy odpowiednim, ustalonym również doświadczenie składzie recepturowym poszczególnych warstw, zapewnia wytworzenie łatwo termoformowalnej folii, o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych niż folie dotychczas znane i stosowane. Główną zaletą procesu jest możliwość uzyskania folii o zwiększonej grubości, szczególnie w narożach, po przeprowadzeniu procesu termoformowania, co w zdecydowany sposób wpływa na zwiększenie odporności mechanicznej opakowań wykonanych z folii, według wynalazku. Sposób wytwarzania folii, zgodnie z rozwiązaniem zmniejsza, lub wręcz eliminuje możliwość rozdarcia folii w trakcie procesu pakowania.

Czynnikiem sprzyjającym uszkodzeniu folii jest kilkukrotne przeładowywanie towaru zanim dotrze on do miejsca przeznaczenia. Wskutek uciążliwości transportu i niewłaściwych parametrów opakowań obecnie dochodzi do przebicia lub rozerwania, a tym samym rozszczelnienia opakowania co powoduje dostanie się do opakowania tlenu, stanowiącego istotny czynnik sprzyjający rozwojowi drobnoustrojów, odpowiadających za psucie się produktów żywnościowych. Dostęp tlenu inicjuje wiele reakcji chemicz-

nych i biochemicznych, wywołujących nieodwracalne zmiany, powodujące, że żywność staje się niebezpieczna do spożycia. Jest to szczególnie istotne obecnie, gdy szereg produktów żywnościowych o przedłużonym terminie przydatności do spożycia jest pakowanych w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem dwutlenku węgla, który po rozszczelnieniu opakowania ulatnia się do atmosfery. Wówczas opakowanie przestaje pełnić rolę ochronną, przedłużającą okres przydatności produktu do spożycia. Taki stan powoduje wśród producentów żywności wysokie straty finansowe, czemu ma zapobiegać realizacja rozwiązania według wynalazku. Opracowanie budowy folii opakowaniowej do żywności o znacznie wyższej niż dotychczas wytrzymałości mechanicznej i sposobu jej wytwarzania pozwoli wyeliminować dotychczasowe niedogodności.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przykładzie wykonania i zilustrowany w tabeli opisującej poszczególne warstwy folii i ich parametry.

WARSTWA	GRUBOŚĆ WARSTWY [μm]	SUROWIEC	UDZIAŁ [%]
A	20	PA 5034FDX40 UBE NYLON	100
B	6	TIE 498NF Admer	60
		LDPE FE8000	40
C	6	TIE 498NF Admer	60
		LDPE FE8000	40
D	20	PA 5034FDX40 UBE NYLON	100
E	8	EVOH BF3203B	100
F	20	PA 5034FDX40 UBE NYLON	100
G	8	TIE 498NF Admer	60
		LDPE FE8000	40
H	32	LDPE FE8000	100
I	32	LDPE FE8000	100
J	33	LDPE FE8000	100
K	15	LLDPE M1811	80
		LDPE FE8000	18,5
		Dodatek POŚLIZG 021- 15	1,5

Wysokobarierowa, termoformowalna folia, według wynalazku jest utworzona z rozmieszczonej w środku barierowej warstwy **E** i dolegających do niej po obu stronach, trwale z nią połączonych, wewnętrznych warstw **D**, **C**, **B**, **A** i zewnętrznych warstw **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**.

Barierowa warstwa **E** o grubości 8 μm jest w 100% wytworzona z kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego EVOH BF3203B, wykazującego dobrą adhezję z poliamidami, odpornego na działanie warunków atmosferycznych, na działanie tłuszczów i na sterylizację przy użyciu promieniowania gamma. Związek ten wykazuje ponadto znakomitą barierowość dla takich gazów jak: tlen, azot, dwutlenek węgla i hel, a także dla zapachów. Jest łatwy w barwieniu i nadaje się do kontaktu z żywnością.

Po obu stronach, do barierowej warstwy **E** dolegają warstwy o grubości 20 μm, wykonane w 100% z poliamidu 6/6.6 PA5034FDX40 UBE NYLON, tworzywa semikrystalicznego o gęstości 1,14g/cm³, o temperaturze topnienia około 192°C, wykazującego dobre właściwości mechaniczne, dużą wytrzymałość na rozciąganie, odporność na ścieranie, stałość kształtu w podwyższonych temperaturach, a także znaczną chłonność wilgoci w granicach 2,5–2,8%. Charakteryzuje się również wysoką stabilnością termiczną i małym współczynnikiem tarcia.

Tymi warstwami są, wewnętrzna warstwa **D** i rozmieszczona po przeciwnej stronie zewnętrzna warstwa **F**.

Wewnętrzna warstwa **D** jest połączona z wewnętrzną warstwą **C** o grubości 6 μm, wykonaną z mieszanki polietylenu niskiej gęstości LDPE FE8000 użytym w ilości 40% i polietylenu, szczepionego

bezwodnikiem maleinowym TIE 498NF Admer, użytym w ilości 60%, funkcjonującym jako żywica wiążąca właściwości różnych materiałów w konstrukcjach opakowaniowych, ograniczająca przenikanie tlenu, smaków i zapachów.

Ten sam skład posiada granicząca z wewnętrzną warstwą **C** wewnętrzną warstwą **B** o grubości 6 μm . Polietylen niskiej gęstości LDPE FE800, wchodzący w skład wewnętrznych warstw **C** i **B** stanowi 40–50% tworzywo krystaliczne o gęstości 0,918–0,935 g/cm^3 o temperaturze topnienia około 105°C, wykazujące dobrą udarność i elastyczność, również w warunkach niskich temperatur. Surowiec ten jest miękki, podatny na starzenie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Jest odporny na działanie chemikaliów i podatny na korozję naprężeniową.

Krańcowa wewnętrzna warstwa **A** ma grubość 20 μm i jest w 100% wykonana z poliamidu 6/6.6 PA5034FDX40UBE NYLON.

Dolegająca do zewnętrznej warstwy **F**, zewnętrzna warstwa **G** o grubości 8 μm , jest wykonana z mieszanki polietylenu o niskiej gęstości LDPE FE8000, użytego w ilości 40% i polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym TIE 498NF Admer, użytego w ilości 60%.

Połączona z zewnętrzną warstwą **G**, zewnętrzna warstwa **H** o grubości 32 μm , jest wykonana w 100% z polietylenu niskiej gęstości LDPE FE8000, jak wspomniano powyżej tworzywa krystalicznego o gęstości 0,918–0,935 g/cm^3 i temperaturze topnienia około 105°C, charakteryzującego się dobrą udarnością i elastycznością, również w warunkach chłodniczych. Ponadto podatnego na starzenie pod wpływem działania promieni ultrafioletowych, odpornego na działanie chemikaliów i korozji naprężeniowej.

Zespolona z zewnętrzną warstwą **H**, zewnętrzna warstwa **I**, o grubości 32 μm jest wykonana w 100% z polietylenu niskiej gęstości LDPE FE8000.

Z takiego samego surowca w 100% jest wykonana przylegająca do zewnętrznej warstwy **I**, wewnętrzna warstwa **J** o grubości 33 μm .

Skrajna zewnętrzna warstwa **K**, mająca grubość 15 μm jest wykonana z mieszanki polietylenu liniowego niskiej, gęstości LLDPE M1811, użytego w ilości 80%, polietylenu niskiej; gęstości LDPE FE8000, użytego w ilości 18,5% oraz dodatku poślizgowego POŚLIZG 021-15 w ilości 1,5%.

Sposób, wytwarzania wysokobarierowej i termoformowalnej folii, zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że uformowaną z jedenastu wymienionych powyżej warstw folię, nagrzaną do temperatury 85°C, od strony wewnętrznej warstwy **A**, wykonanej w 100% z poliamidu 6/6.6 PA 5034FDX40 UBE NYLON napyła się wodą z odległości 15 cm, dozując wodę w ilości 5 ml/m^2 powierzchni folii. Napyłoną wodą 11-warstwową folię sezonuje się przez 24 godziny w temperaturze 85°C, po czym kieruje się do sprzedaży.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania folii wysokobarierowej, termoformowalnej, utworzonej znanym sposobem z trwale ze sobą zespolonych warstw, rozmieszczonych po obu stronach środkowej barierowej warstwy, **znamienny tym**, że uformowaną uprzednio wielowarstwową, korzystnie jedenastowarstwową folię od strony skrajnej wewnętrznej warstwy (**A**), wykonanej w 100% z poliamidu 6/6.6, napyła się wodą z odległości 10–20 cm, korzystnie 15 cm, dozując wodę w ilości 5 ml/m^2 powierzchni folii, a po napyleniu folię sezonuje się w temperaturze 80–90°C, korzystnie 85°C przez okres 24 godzin.
2. Folia wysokobarierowa, termoformowalna, której poszczególne warstwy są wykonane z poliamidu 6/6.6, kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego, polietylenu niskiej gęstości, oraz liniowego polietylenu niskiej gęstości, **znamienna tym**, że jest utworzona z jedenastu, trwale ze sobą zespolonych warstw, przy czym do usytuowanej w środku barierowej warstwy (**E**), o grubości 6–10 μm , wykonanej w 100% z kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego, po obu jej stronach dolegają warstwy o grubości 18–22 μm , wykonane w 100% z poliamidu 6/6.6, wewnętrzna warstwa (**D**), a po przeciwnej stronie zewnętrzna warstwa (**F**), przy czym wewnętrzna warstwa (**D**) jest połączona z wewnętrzną warstwą (**C**) o grubości 4–8 μm , wytworzoną z mieszanki polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym, użytym w ilości 60% i polietylenu niskiej gęstości użytego w ilości 40%, przy czym taki sam skład posiada połączona z nią wewnętrzna warstwa (1) o grubości 4–8 μm , zaś krańcowa wewnętrzna warstwa (**A**) o grubości 18–22 μm jest w 100% wykonana z poliamidu 6/6,6, natomiast połączona z ze-

wnętrzną warstwą (**F**) zewnętrzną warstwą (**G**), o grubości 6–10 μm , jest wykonana z mieszanki polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym użytym w ilości 60% i polietylenu niskiej gęstości w ilości 40%, zaś zespolona z zewnętrzną warstwą (**G**) zewnętrzną warstwą (**H**) oraz połączona z nią zewnętrzną warstwą (**I**) są grubości 30–34 μm i wykonane w 100% z polietylenu niskiej gęstości, jak również zespolona z zewnętrzną warstwą (**I**) zewnętrzną warstwą (**J**), natomiast skrajna zewnętrzną warstwą (**K**) ma grubość 13–17 μm i jest wykonana z mieszanki polietylenu liniowego niskiej gęstości, polietylenu niskiej gęstości oraz dodatku poślizgowego, przy czym polietylen liniowy niskiej gęstości stanowi 80%, polietylen niskiej gęstości stanowi 18,5%, zaś dodatek poślizgowy 1,5%.