

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235429**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423635**

(22) Data zgłoszenia: **29.11.2017**

(51) Int. Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

(54)

Wielowarstwowa folia polimerowa

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

27.07.2020 WUP 10/20

(73) Uprawniony z patentu:

**DUET SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Dębica, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SŁAWOMIR BIELAWSKI, Dębica, PL
EDWARD BIELAWSKI, Dębica, PL
MACIEJ HENECZKOWSKI, Rzeszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Tadeusz Ostrzychowski

PL 235429 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest folia polimerowa o dużej odporności na przebicie udarowe przeznaczona głównie na opakowania zgrzewane lub termoformowane.

Wielowarstwowe folie polimerowe znalazły główne zastosowanie do produkcji opakowań. Podstawową przyczyną ich opracowania było dążenie do poprawy właściwości barierowych folii poliolefinowych, których główną zaletą są dobre właściwości wytrzymałościowe i barierowość wobec pary wodnej, ale równocześnie bardzo duża przenikalność tlenu i ditlenku węgla. To w ogromnej mierze poważnie ograniczało stosowanie tych folii do pakowania świeżej żywności, która może ulegać szybkiemu psuciu się pod wpływem tlenu. Wprowadzone pomiędzy warstwy polietylenu lub polipropylenu warstwy polimerów o małej przepuszczalności tlenu: kopolimeru etylen-alkohol winylowy (EVOH), co opisano między innymi w patentach WO.2017053221, JP.2010076342, EP.3010710, EP.0561428, EP.1300238, bądź jego blendę z poliamidem, które to rozwiązanie jest wskazane w patencie US.9624019.

Innym rozwiązaniem, opisanym w patencie DE.4128820 jest wprowadzenie warstwy folii poliolefinowej, której powierzchnia pokryta została SiO_2 dzięki wyładowaniu koronowemu. Zastosowanie związków nieorganicznych – minerałów takich jak: kaolinit, wermikulit czy haloizyt do tworzenia ultracienkich warstw na foliach poliolefinowych poprawiających ich właściwości barierowe przedstawiono w dwóch patentach japońskich: JP.2001009983 i JP.2001009982.

Przytoczone wyżej rozwiązania stwarzają jednak spore trudności technologiczne polegające na zapewnieniu odpowiedniej adhezji pomiędzy warstwami poszczególnych polimerów w sposób istotny różniących się polarnością i wzajemną kompatybilnością. Powoduje to konieczność stosowania międzywarstw zbudowanych z polimerów stanowiących rodzaj spoiwa pomiędzy kopolimerem etylen-alkohol winylowy, poliamidem a polietylenem lub polipropylenem. Jako materiał na takie międzywarstwy stosowane są kopolimery szczepione bezwodnika maleinowego na polietylenie lub polipropylenie. Zwiększa to także koszty wytwarzania folii.

Znane jest również z opisu patentu PL.208813 rozwiązanie polegające na modyfikacji polietylenu małej gęstości za pomocą bentonitu modyfikowanego czwartorzędowymi solami amoniowymi, w którym zastosowany został dodatek kopolimeru szczepionego bezwodnika maleinowego na polietylenie jako kompatybilizatora. Zabieg ten pozwolił na uzyskanie dobrego, rozproszenia tego minerału w osnowie polimerowej do uzyskania struktury nanokompozytu i poprawę jej właściwości użytkowych. Tak zmodyfikowany polietylen przeznaczony, był do wytwarzania mieszanek kablowych.

Wielowarstwowa folia polimerowa o grubości 40–350 μm , według istoty wynalazku składa się z następujących warstw:

1. warstwa I – poliamid 6 stanowiąca 20–30% grubości całkowitej,
2. warstwa II – adhezyjna – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, stanowiąca 5–7% grubości całkowitej,
3. warstwa III – kompozyt złożony z polietylenu małej gęstości w ilości 90–98 cz. mas., bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową, korzystnie didecyldimetyloamoniową, w ilości 0,5–1,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30% mas. i aktywowanego haloizytu w ilości 0,5–1,0 cz. mas. i kompatybilizatora, w ilości 0,5–2,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30 cz. mas., stanowiąca 8–35% grubości całkowitej,
4. warstwa IV – adhezyjna – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, stanowiąca 5–7% grubości całkowitej,
5. warstwa V – mieszanina 2 rodzajów polietylenu: małej gęstości (PE LD) i liniowego małej, gęstości (PE LLD) stanowiąca 20–45% grubości całkowitej.

Korzystnie, stosuje się kompozyt złożony z polietylenu małej gęstości w ilości 92–96 cz. mas., bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową, również korzystnie didecyldimetyloamoniową, w ilości 0,5–1,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30% mas., który otrzymuje się w dwuślimakowej wyłaczarce mieszającej o temperaturze cylindra 220–250°C. Również korzystnie, stosuje się aktywowany haloizyt, który otrzymuje się przemysławając kopalny haloizyt wodą zdemineralizowaną o temperaturze 50–60°C w ilości 30 cz. mas. minerału na 100 cz. mas. wody. Mineral odśacza się oraz aktywuje w podwyższonej temperaturze, początkowo w temperaturze 100–105°C do wysuszenia haloizytu, a następnie podnosi się temperaturę do 150–155°C i utrzymuje w tej temperaturze przez okres 10–12 h. Również korzystnie, jako poliamid 6 używa się Ultramid RX2237, jako kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, stosuje się Orevac 18360, a jako kompatybilizator – Fusabond E226.

Wielowarstwową folię polimerową wykonano przy zastosowaniu linii złożonej z 5 wytłaczarek, zasilających wielodrożną głowicę krzyżową wraz z układem do rozdmuchu rękawa folii sprężonym powietrzem, instalacji do schładzania wytłaczanego rękawa filmem wodnym, odciagu i nawijaka. Parametry przetwórcze nie odbiegały od typowych dla wytłaczania wielowarstwowych folii polietylenowych. Uzyskane folie miały wytrzymałość na rozciąganie od 10–50% większą, a wytrzymałość na uderzenie mierzona metodą spadającego grota nawet 25–70% większą niż standardowych odpowiedników. Folie te wykazywały także wyraźnie lepszą transparentność.

Istotę wynalazku dobrze ilustrują poniżej przytoczone przykłady, przy czym dla lepszego zobrazowania doboru składu folii wielowarstwowej w przykładzie 1 przedstawiono otrzymywanie komponentu 1 w postaci granulatu polietylenu małej gęstości, bentonitu modyfikowanego IV-rzędową solą amoniową oraz kompatybilizatora, niezbędnego do wykonania granulatu na warstwę III folii, w przykładzie 2 przedstawiono sposób aktywacji haloizytu, koniecznego do wytworzenia warstwy III folii oraz komponentu 2 złożonego z aktywowanego haloizytu, polietylenu małej gęstości i kompatybilizatora, koniecznego do wytworzenia warstwy III folii, w przykładach 3 i 4 przedstawione zostały przykłady wykonania komponentów 3 i 4, z których wykonane zostały folie jednowarstwowe o zróżnicowanym składzie, które pozwalają, na podstawie badań własności folii z kompozytów zestawionych w tabeli 1 na optymalne dobranie składu warstwy trzeciej folii wielowarstwowej, której przykłady wykonania przedstawiono w przykładach 6–8.

P r z y k ł a d 1. 98% polietylenu małej gęstości typu Malen E FABS 23-D022 o wskaźniku płynięcia 2,0 g/10 min miesza się we współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej o średnicy ślimaków $\Phi = 18$ mm z 1% bentonitu modyfikowanego IV-rzędową solą amoniową typu Cloisite 15 oraz 1% kompatybilizatora – kopolimeru bezwodnika maleinowego szczepionego na polietylenie typu Fusabond E226 w temperaturze cylindra 190–210°C, prędkości obrotowej ślimaków 250–300 1/min i wydajności wytłaczania 6 kg/h. Uzyskuje się w ten sposób nitki komponentu 1, które cięte dają granulaty przeznaczone do wytłaczania na folię rękawową. Folia otrzymuje się na linii złożonej z wytłaczarki jednoślimakowej typu W32 wyposażonej w głowicę krzyżową podłączonej do instalacji sprężonego powietrza do rozdmuchiwania oraz chłodzenia rękawa, walcami odbierającymi i nawijającymi. Parametry wytłaczania są typowe dla otrzymywania folii rękawowej o grubości 60 μm z polietylenu małej gęstości. Uzyskana folia ma poprawioną wytrzymałość na rozciąganie i rozdzielanie, co wykazano w tabeli 1.

P r z y k ł a d 2. Kopalny haloizyt przemycia się wodą zdemineralizowaną o temperaturze 50–60°C w ilości 30 cz. mas. minerału na 100 cz. mas. wody. Minerał odsącza się oraz aktywuje w podwyższonej temperaturze, początkowo w temperaturze 100–105°C do wysuszenia haloizytu, a następnie podnosi się temperaturę do 150–155°C i aktywuje go przez 10–12 godzin. Po dokładnym zmieleniu i przesianiu haloizytu przez sito o średnicy oczka 0,06 mm miesza się go w ilości 1 cz. mas. we współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej o średnicy ślimaków $\Phi = 18$ mm z 98 cz. mas. polietylenu małej gęstości typu Malen E FABS. 23-D022 o wskaźniku płynięcia 2,0 g/10 min oraz 1 cz. mas. kompatybilizatora – kopolimeru bezwodnika maleinowego szczepionego na polietylenie typu Fusabond E226 w temperaturze cylindra 190–210°C, prędkości obrotowej ślimaków 250–300 1/min i wydajności wytłaczania 5 kg/h. Uzyskuje się w ten sposób nitki komponentu 2, które cięte dają granulaty przeznaczone do wytłaczania na folię rękawową. Folię o grubości 60 μm wytwarza się w warunkach podanych w przykładzie 1. Uzyskana folia ma wyraźnie poprawioną barierowość, co wskazano w tabeli 1.

P r z y k ł a d 3. Mieszanekę polietylenu małej gęstości z poliamidem 6 oraz modyfikowanym bentonitem i kompatybilizatorem przygotowuje się korzystając z linii użytej w przykładzie 1. Różnica polega na zastosowaniu temperatury cylindra dostosowanej do właściwości mieszanki: 240–260°C oraz prędkości obrotowej ślimaków 500 1/min i wydajności 6 kg/h. Skład mieszanki – komponentu 3, z którego wykonuje się granulaty do wytłaczania folii jest następujący:

- polietylen małej gęstości: Malen E FABS 23-D022 o wskaźniku płynięcia 2,0 g/10 min – 80 cz. mas.
- poliamid 6: Tarnamid T27 – 20 cz. mas.
- modyfikowany bentonit: Cloisite 15 – 1 cz. mas.
- kompatybilizator: Fusabond E122 – 1 cz. mas.

Folię o grubości 50 μm otrzymuje się z wykorzystaniem linii używanej w przykładzie 1 stosując temperaturę stref cylindra 200–240°C i głowicy 240–250°C. Otrzymana folia ma zdecydowanie poprawione właściwości wytrzymałościowe (tabela 1, kompozyt 3).

P r z y k ł a d 4. Mieszanekę polietylenu małej gęstości z poliamidem 6 oraz aktywowanym haloizytem i kompatybilizatorem przygotowuje się korzystając z linii użytej w przykładzie 1. Stosowane

warunki otrzymywania mieszanki są tożsame z przykładem 3. Skład mieszanki – komponentu 4, z którego wykonuje się granulaty do wytłaczania folii jest następujący:

- polietylen małej gęstości: Malen E FABS 23-D022 o wskaźniku płynięcia 2,0 g/10 min – 80 cz. mas.
- poliamid 6: Tarnamid T27 – 20 cz. mas.
- aktywowany haloizyt, – 1 cz. mas.
- kompatybilizator: Fusabond E122 – 1 cz. mas.

Folię o grubości 50 μm otrzymuje się z wykorzystaniem linii używanej w przykładzie 1 stosując temperaturę stref cylindra 200–240°C i głowicy 240–250°C. Otrzymana folia ma gorsze właściwości wytrzymałościowe, ale wyraźnie poprawioną barierowość wobec tlenu (tabela 1, komponent 4).

Przykład 5. Mieszanekę polietylenu małej gęstości z poliamidem 6 oraz aktywowanym haloizytem i kompatybilizatorem przygotowuje się korzystając z linii użytej w przykładzie 1. Stosowane warunki otrzymywania mieszanki są tożsame z przykładem 3. Skład mieszanki – komponentu 5, z którego wykonuje się granulaty do wytłaczania folii jest następujący:

- polietylen małej gęstości: Malen E FABS 23-D022 o wskaźniku płynięcia 2,0 g/10 min – 80 cz. mas.
- poliamid 6: Tarnamid T27 – 20 cz. mas.
- modyfikowany bentonit: Cloisite 15 – 1 cz. mas.
- aktywowany haloizyt – 1 cz. mas.
- kompatybilizator: Fusabond E122 – 2 cz. mas.

Folię o grubości 50 μm otrzymuje się z wykorzystaniem linii używanej w przykładzie 1 stosując temperaturę stref cylindra 200–240°C i głowicy 240–250°C. Otrzymana folia ma bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe i wyraźnie poprawioną barierowość wobec tlenu.

Przykład 6. Pięciowarstwowa folia poliolefinowa o grubości 50 μm składa się z następujących warstw:

Warstwa I: Poliamid 6, Ultramid RX 2237, produkcji firmy BASF (PA 6) stanowiąca 28% grubości całkowitej folii,

Warstwa II: kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie – Orevac 18360, produkcji firmy Arkema, stanowiący warstwę adhezyjną pomiędzy poliamidem a polietylenem stanowiąca 7% grubości całkowitej folii,

Warstwa III: mieszanka polietylenu małej gęstości (typu Malen E) z nanocząstkami mineralnymi przygotowana na podstawie przykładu 5 (komponent 5) stanowiąca 32% grubości całkowitej folii,

Warstwa IV: Orevac 18360 – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, produkcji firmy Arkema, (Orev), stanowiąca 7% grubości całkowitej folii,

Warstwa V: polietylen małej gęstości: Plexar PX 3227, produkcji firmy LyondellBasell w mieszance z DOW LDPE 410E, produkcji firmy DOW (PE) dla poprawy zgrzewalności folii, stanowiąca 26% grubości całkowitej folii.

Folię otrzymuje się metodą wytłaczania z rozdmuchem stosując głowicę zasilaną przez 5 wytłaczarek podających stopione polimery zgodnie z wymienionymi powyżej numerami warstw, przy czym warstwa 1 jest warstwą zewnętrzną, a 5 – wewnętrzną. Rozdmuchiwany rękaw jest chłodzony płaszczem wodnym, odciągany przez wałki o regulowanej prędkości obrotowej, suszony nadmuchem powietrza i nawijany na rolki. Uzyskuje się w ten sposób folie o zdecydowanie lepszej wytrzymałości na udarowe przebicie opadającym grotem i przezroczystości w stosunku do ich standardowych, handlowych odpowiedników. Uzyskane wyniki badanej wytrzymałości folii o grubości nominalnej 50 μm zebrane są w tabeli 2, gdzie umieszczono także podobne dane dla handlowej folii polietylenowej o grubości 50 μm .

Przykład 7. Pięciowarstwowa folia poliolefinowa o grubości 90 μm składa się z następujących warstw:

Warstwa I: Poliamid 6, Ultramid RX 2237, produkcji firmy BASF (PA 6), stanowiąca 30% grubości całkowitej folii,

Warstwa II: kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie – Orevac 18360, produkcji firmy Arkema, stanowiący warstwę adhezyjną pomiędzy poliamidem a polietylenem, stanowiąca 7% grubości całkowitej folii,

Warstwa III: mieszanka polietylenu małej gęstości (typu Malen E) z nanocząstkami mineralnymi przygotowane na podstawie przykładu 5 (komponent 5), stanowiąca 32% grubości całkowitej folii,

Warstwa IV: Orevac 18360 – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, produkcji firmy Arkema, (Orev), stanowiąca 7% grubości całkowitej folii,

Warstwa V: Polietylen małej gęstości: Plexar PX 3227, produkcji firmy LyondellBasell w mieszance z DOW LDPE 410E, produkcji firmy DOW (PE) dla poprawy zgrzewalności folii, stanowiąca 26% grubości całkowitej folii. Folie otrzymuje się metodą wytłaczania z rozdmuchem opisaną w przykładzie 6. Uzyskane wytrzymałości folii grubości 90 μm zebrane są w tabeli 2.

Przykład 8. Pięciowarstwowa folia poliolefinowa o grubości 120 μm składa się z następujących warstw:

Warstwa I: Poliamid 6, Ultramid RX 2237, produkcji firmy BASF (PA 6) stanowiąca 25% grubości całkowitej folii,

Warstwa II: kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie – Orevac 18360, produkcji firmy Arkema, stanowiący warstwę adhezyjną pomiędzy poliamidem a polietylenem, stanowiąca 7% grubości całkowitej folii,

Warstwa III: mieszanka polietylenu małej gęstości (typu Malen E) z nanocząstkami mineralnymi przygotowane na podstawie przykładu 5 (komponent 5), stanowiąca 35% grubości całkowitej folii,

Warstwa IV: Orevac 18360 – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, produkcji firmy Arkema, (Orev), stanowiąca 7% grubości całkowitej folii,

Warstwa V: Polietylen małej gęstości: Plexar PX 3227, produkcji firmy LyondellBasell w mieszance z DOW LDPE 410E, produkcji firmy DOW (PE) dla poprawy zgrzewalności folii, stanowiąca 26% grubości całkowitej folii.

Folie otrzymuje się metodą wytłaczania z rozdmuchem opisaną w przykładzie 6. Oznaczone właściwości wytrzymałościowe otrzymanej folii o grubości 120 μm zebrano, w tabeli 2.

T a b e l a 1. Właściwości użytkowe folii jednowarstwowych w porównaniu ze standardową folią polietylenową, (standard)

Rodzaj folii	Wytrzymałość na rozdzielanie, kN/m		Wytrzymałość na rozciąganie, MPa		Udarność ¹⁾ kJ/m	Barierowość O ₂ cm ³ /m ² h·bar
	W ²⁾	P ³⁾	W ²⁾	P ³⁾		
Standard	46,5±3,8	48,4±5,5	13,62±1,25	16,75±1,39	3392	1,10
Komponent 1	49,1±2,7	62,1±3,4	16,28±1,12	15,64±1,06	3302	1,15
Komponent 2	49,0±2,8	52,0±1,8	13,54±1,63	16,45±2,27	3229	0,76
Komponent 3	112,5±5,9	120,0±8,3	15,38±0,21	14,10±0,10	4565	1,06
Komponent 4	75,4±4,3	79,7±7,4	12,83±0,43	10,95±0,17	3263	0,82

¹⁾ Odporność na udarowe przebicie opadającym grotem wg normy PN-EN ISO 7765-1:2005

²⁾ W – wielkość oznaczana w kierunku wytłaczania folii

³⁾ P - wielkość oznaczana w kierunku prostym do wytłaczania folii

(ze znakiem $\pm$ podana została wartość odchylenia standardowego)

T a b e l a 2. Właściwości wytrzymałościowe folii wielowarstwowych w porównaniu ze standardową folią polietylenową (standard)

Rodzaj folii/ Grubość, μm	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa		Udarność ¹⁾ kJ/m	Transmitancja światła o $\lambda=760\text{ nm}$, %
	W ²⁾	P ³⁾		
Standard/50	29,37 $\pm$ 4,07	30,97 $\pm$ 6,27	8886	76,5
Przykład 6/50	22,18 $\pm$ 4,23	28,24 $\pm$ 4,30	9400	86,5
Przykład 7/90	41,67 $\pm$ 4,97	39,96 $\pm$ 2,17	15933	85,3
Przykład 8/120	20,02 $\pm$ 3,04	19,60 $\pm$ 1,90	11460	82,8

¹⁾ Odporność na udarowe przebicie opadającym grotem wg normy PN-EN ISO 7765-1:2005

²⁾ W – wielkość oznaczana w kierunku wytłaczania folii

³⁾ P - wielkość oznaczana w kierunku prostopadłym do wytłaczania folii

(ze znakiem $\pm$ podana została wartość odchylenia)

Zastrzeżenia patentowe

1. Wielowarstwowa folia polimerowa, o grubości 40–350 μm , w której skład wchodzi polietylen, poliamid, kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie oraz bentonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową **znamienna tym**, że składa się z następujących warstw:
 1. warstwa I – poliamid 6 stanowiąca 20–30% grubości całkowitej,
 2. warstwa II – adhezyjna – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie stanowiąca 5–7% grubości całkowitej,
 3. warstwa III – kompozyt złożony z polietylenu małej gęstości w ilości 90–98 cz. mas., bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową, korzystnie didecyldimetyloamoniową, w ilości 0,5–1,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30% mas. i aktywowanego haloizytu w ilości 0,5–1,0 cz. mas. i kompatybilizatora, w ilości 0,5–2,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30% wag., stanowiąca 8–35% grubości całkowitej,
 4. warstwa IV – adhezyjna – kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polietylenie, stanowiąca 5–7% grubości całkowitej,
 5. warstwa V – mieszanina 2 rodzajów polietylenu: małej gęstości (PE LD) i liniowego małej gęstości (PE LLD) stanowiąca 20–45% grubości całkowitej.
2. Folia, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że stosuje się kompozyt z polietylenu małej gęstości w ilości 90–98 cz. mas., bentonitu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową, korzystnie didecyldimetyloamoniową, w ilości 0,5–1,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30% mas. i aktywowanego haloizytu w ilości 0,5–1,0 cz. mas. i kompatybilizatora, w ilości 0,5–1,0 cz. mas. oraz poliamidu 6 w ilości 0–30% mas., który otrzymuje się w dwuślimakowej wytłaczarce mieszającej o temperaturze cylindra 220–250°C.
3. Folia, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że stosuje się aktywowany haloizyt, który otrzymuje się przemysławając kopalny haloizyt wodą zdemineralizowaną o temperaturze 50–60°C w ilości 30 cz. mas. minerału na 100 cz. mas. wody, a następnie minerał odsącza się oraz aktywuje w podwyższonej temperaturze, początkowo w temperaturze 100–105°C do wysuszenia haloizytu, po czym podnosi się temperaturę do 150–155°C i utrzymuje w tej temperaturze przez okres 10–12 h.