

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237461**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418789**

(22) Data zgłoszenia: **21.09.2016**

(51) Int.Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 123/04 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania folii wielowarstwowej i folia wielowarstwowa

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.03.2018 BUP 07/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2021 WUP 08/21

(73) Uprawniony z patentu:

**FLEXIBLE PACKAGING POLSKA
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Brzózce, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

SŁAWOMIR PEHCIN, Brzózce, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mieczysław Fronczek

PL 237461 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii wielowarstwowej i folia wielowarstwowa przeznaczona do wytwarzania opakowań elastycznych, w szczególności do produktów żywnościowych.

Znany jest z opisu patentowego US5516563 A sposób wytwarzania wielowarstwowych nieprzezroczystych i matowych folii polipropylenowych stosowanych w przemyśle opakowaniowym. Materiał wielowarstwowy składa się z warstwy podstawowej polipropylenowej oraz co najmniej jednej warstwy zewnętrznej homopolimerowej, kopolimerowej lub terpolimerowej lub ich mieszaniny. Autorzy podają, iż tworzywo zawiera przynajmniej jeden czynnik wypełniający, którym mogą być pigmenty dodawane w postaci cząstek o średnicy $<1\ \mu\text{m}$, a ich ilość nie przekracza 7%. Dodatkowo, folia może zawierać środki antystatyczne, środki poślizgowe, stabilizatory i substancje neutralizujące.

W opisie patentowym US5498474 A podano sposób wytwarzania wielowarstwowej folii polipropylenowej obejmującej warstwy bazową, pośrednią i zewnętrzną. Warstwę bazową stanowi polipropyleń lub mieszanina polipropylenu i wypełniacza. Warstwa pośrednia zawiera polimer propylenowy i pigment, a warstwa zewnętrzna składa się z kombinacji nieorganicznych i/lub organicznych substancji. Autorzy podają, iż jako wypełniacz stosuje się węglan wapnia, a rolę pigmentu pełni tlenek tytanu, którego zawartość nie przekracza 25% wag. Obecność wymienionych dodatków funkcjonalnych zapewnia pożądane właściwości użytkowe, tj. otrzymana folia występuje w postaci nieprzezroczystego białego filmu.

Znany jest z opisu patentowego US9192625 B1 sposób otrzymywania nanokompozytu polimerowego o właściwościach antymikrobiologicznych. Wynalazek obejmuje wytwarzanie włókien lub folii na bazie polipropylenu, poliestru, akrylanów i wiskozy. Poprzez wprowadzenie do ich struktury jonów srebra, miedzi, czwartorzędowych pochodnych amonowych oraz kationowych środków czynnych, takich jak sulfanilamid, octan chloroheksydyny i in., kompozycja zyskuje właściwości biobójcze. Autorzy podają, iż wytworzony materiał wykazuje wysoką skuteczność w zwalczaniu Gram – dodatnich i Gram – ujemnych bakterii.

Sposób otrzymywania folii wielowarstwowej według wynalazku charakteryzuje się tym, że w procesie warstwy perforacji brzegowej 5 w procesie immersji na warstwę przezroczystą 3 w temperaturze od 20 do 50°C. w czasie od 4 do 24 godzin od strony zewnętrznej warstwy folii przezroczystej 3 poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 2,4 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) oraz 1,7 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia do 100 części wagowych granulatu polipropylenu lub poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 3,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyrkonu oraz 2,1 części wagowych nanocząstek celulozy do 100 części wagowych granulatu polipropylenu nanosi się na powłokę 4 wykonaną z wodnej zawiesiny 8 części wagowych skrobi z od 2 do 3 części wagowych sorbitolu i z od 3 do 4 części wagowych glicerolu i następnie całość miesza się w temperaturze 80°C przez 100 minut i do otrzymanej zawiesiny dodaje się od 2 do 3 części wagowych polialkoholu winylowego) z dodatkami SiO_2 i $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub TiO_2 i SiO_2 lub z nanocząsteczkami srebra w ilości odpowiednio 0,46% i 0,52% w produkcji, a od strony wewnętrznej łączy się warstwą kleju 2 na bazie do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu z 2,04 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia z nanocząstkami srebra lub z 3,09 części wagowych nanometrycznego $\text{Al}(\text{OH})_3$ z nanocząstkami miedzi o stężeniu w dodatku 1800 mg/kg, a w gotowym produkcie – 54 mg/kg, o zawartości dodatku w produkcji 3% i średniego rozmiaru nanocząstek miedzi 25 nm lub z 2,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) i z 0,8 częściami wagowymi nanometrycznego tlenku cyrkonu, o zawartości tlenku cyny (IV) oraz tlenku cyrkonu w produkcji odpowiednio 2,1% i 0,78% i średniego rozmiaru nanocząstek tlenku cyny (IV) 80 nm, a tlenku cyrkonu – 120 nm z warstwą perforowaną brzegowo 5 o szerokości od 10 do 20 mm z warstwą bazową (1) i poddaje prasowaniu w temperaturze od 20 do 50°C, przy czym rozmiar nanocząstek srebra i miedzi wynosi 25 nm, a ich stężenie 54 mg/kg w gotowym produkcie.

Folia wielowarstwowa według wynalazku charakteryzuje się tym, że od strony zewnętrznej warstwy folii przezroczystej 3 poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 2,4 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) oraz 1,7 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia do 100 części wagowych granulatu polipropylenu lub poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 3,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyrkonu oraz 2,1 części wagowych nanocząstek celulozy do 100 części wagowych granulatu polipropylenu ma powłokę 4 wykonaną z wodnej zawiesiny 8 części wagowych skrobi z od 2 do 3 części wagowych sorbitolu i z od 3 do 4 części wagowych glicerolu od 2 do 3 części wagowych poli(alkoholu winylowego) z dodatkami SiO_2 i $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub TiO_2 i SiO_2 lub z nanocząsteczkami

srebra w ilości odpowiednio 0,46% i 0,52% w produkcie, a od strony wewnętrznej połączona jest warstwą kleju 2 na bazie do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu z 2,04 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia z nanocząstkami srebra lub z 3,09 części wagowych nanometrycznego $\text{Al}(\text{OH})_3$ z nanocząstkami miedzi o stężeniu w dodatku 1800 mg/kg, a w gotowym produkcie – 54 mg/kg, o zawartości dodatku w produkcie 3%. i średniego rozmiaru nanocząstek miedzi 25 nm lub z 2,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny i z 0,8 częściami wagowymi nanometrycznego tlenku cyrkonu, o zawartości tlenku cyny (IV) oraz tlenku cyrkonu w produkcie odpowiednio 2,1% i 0,78% i średniego rozmiaru nanocząstek tlenku cyny (IV) 80 nm, a tlenku cyrkonu –120 nm warstwą z perforowaną brzegowo 5 o szerokości od 10 do 20 mm warstwą bazową 1.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia przekrój folii wielowarstwowej, a Fig. 2 folię w widoku z góry.

P r z y k ł a d 1

Folię wielowarstwową otrzymano poprzez połączenie przy pomocy kleju warstwy bazowej z folią przezroczystą z naniesioną powłoką funkcjonalną.

Przezroczystą folię otrzymuje się poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 2,4 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) oraz 1,7 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia do 100 części wagowych granulatu polipropylenu znajdującego się w mieszalniku. Zawartość dodatków funkcjonalnych w produkcie wynosi: 2,31% tlenku cyny (IV) oraz 1,63% węglanu wapnia. Po ogrzaniu składników do temperatury przetwórczej i ich dokładnym wymieszaniu, masę wytłacza się formując folię o grubości ok. 20 μm . Dodatek tlenku cyny (IV), absorbując część promieniowania słonecznego, zabezpiecza produkt przed degradacją fotochemiczną, a węglan wapnia nadaje mu korzystne właściwości mechaniczne (zwiększa wytrzymałość na ściskanie) oraz zwiększa odporność na podwyższoną temperaturę. W celu otrzymania kleju o nowych właściwościach użytkowych, do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu znajdującego się w mieszalniku wprowadza się w formie proszkowej 2,04 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia z nanocząstkami srebra. Stężenie srebra w dodatku wynosi 1700 mg/kg, a w gotowym produkcie – 34 mg/kg. Zawartość dodatku w produkcie jest równa 2%. Po wstępnym wymieszaniu surowców, następuje ich ogrzanie do temperatury 110°C. W celu dokładnego połączenia składników, całość miesza się przez ok. 30 min i następnie wtryskuje do formy ogrzanej do 40°C. Po ochłodzeniu, otrzymuje się klej topliwy, który dzięki obecności nanocząstek srebra charakteryzuje się właściwościami anty mikrobiologicznymi, a węglan wapnia nadaje mu korzystne właściwości mechaniczne oraz zwiększa wytrzymałość na podwyższoną temperaturę i promieniowanie słoneczne.

W celu otrzymania powłoki 4, 8 dodaje się części wag. skrobi oraz 152 części wag. wody w warunkach ciągłego mieszania ogrzewa się do temperatury 75°C. Otrzymuje się wodną zawiesinę skrobi o stężeniu 5%. Do przygotowanej zawiesiny wprowadza się 2 części wagowe sorbitolu oraz 3 części wagowe glicerolu. Całość miesza się w temperaturze 80°C przez 100 min. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się wodny roztwór poli(alkoholu) winylowego, który sporządza się poprzez rozpuszczenie 2 części wagowych poli(alkoholu) winylowego z 6 częściami wag. wody w temperaturze 80°C. Całość miesza się w temperaturze 75°C przez 60 min. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 0,8 części wagowych tlenku krzemu (IV) oraz 0,9 części wagowych wodorotlenku glinu. Zawartość dodatków w produkcie powłokotwórczym wynosi odpowiednio 0,46% i 0,52%. Całość miesza się w temperaturze 65°C przez 40 min. Otrzymuje się materiał powłokotwórczy, którym pokrywa się folię przezroczystą. W tym celu folię zanurza się w materiale powłokotwórczym i suszy w temperaturze 40°C przez 12 h. Dzięki obecności tlenku krzemu (IV), powłoka zyskuje właściwości hydrofobowe, dodatek wodorotlenku glinu nadaje jej korzystne właściwości mechaniczne.

P r z y k ł a d 2

Przezroczystą folię otrzymuje się poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 3,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyrkonu oraz 2,1 części wag. nanocząstek celulozy do 100 części wagowych granulatu polipropylenu znajdującego się w mieszalniku. Zawartość dodatków funkcjonalnych w produkcie wynosi: 3,04% tlenku cyrkonu oraz 1,99% celulozy. Po ogrzaniu składników do temperatury przetwórczej i ich dokładnym wymieszaniu, masę wytłacza się formując folię o grubości ok. 20 μm . Dodatek tlenku cyrkonu zapewnia właściwości dezodorujące produktu, a nanoceluloza zwiększa jego wytrzymałość mechaniczną. W celu otrzymania kleju do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu znajdującego się w mieszalniku wprowadza się w formie proszkowej 3,09 części wagowych nanometrycznego $\text{Al}(\text{OH})_3$ z nanocząstkami miedzi. Stężenie miedzi w dodatku wynosi 1800 mg/kg, a w gotowym produkcie – 54 mg/kg. Zawartość dodatku w produkcie jest równa 3%.

Średni rozmiar nanocząstek miedzi wynosi 25 nm. Po wstępnym wymieszaniu surowców, następuje ich ogrzanie do temperatury 110°C. W celu dokładnego połączenia składników, całość miesza się przez ok. 30 min i następnie wtryskuje do formy ogrzanej do 40°C. Po ochłodzeniu, otrzymuje się klej topliwy, który dzięki obecności nanocząstek miedzi charakteryzuje się właściwościami antymikrobiologicznymi, a wodorotlenek glinu nadaje mu korzystne właściwości mechaniczne (zwiększa wytrzymałość na rozciąganie). W celu otrzymania powłoki 4, 8 dodaje się części wagowych skrobi oraz 152 części wagowych wody w warunkach ciągłego mieszania ogrzewa się do temperatury 80°C. Otrzymuje się wodną zawiesinę skrobi o stężeniu 5%. Do przygotowanej zawiesiny wprowadza się 3 części wag. sorbitolu oraz 4 części wagowych glicerolu. Całość miesza się w temperaturze 85°C przez 80 min. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się wodny roztwór poli(alkoholu) winylowego, który sporządza się poprzez rozpuszczenie 3 części wagowych poli(alkoholu) winylowego z częściami wagowymi wody w temperaturze 85°C. Całość miesza się w temperaturze 80°C przez 100 min. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 2,0 części wagowych tlenku tytanu oraz 1,5 części wagowych tlenku krzemu (IV). Zawartość dodatków w produkcie powłokotwórczym wynosi odpowiednio 1,10% i 0,82%. Całość miesza się w temperaturze 70°C przez 50 min.

Otrzymuje się materiał powłokotwórczy, który przeznaczony jest do pokrycia folii przezroczystej. W tym celu folię zanurza się w materiale powłokotwórczym i suszy w temperaturze 40°C przez 18 h. Dzięki obecności tlenku tytanu, powłoka zyskuje właściwości fotostabilizujące, a dodatek tlenku krzemu (IV) nadaje jej właściwości hydrofobowe.

Przykład 3

Przezroczystą folię otrzymuje się poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 0,9 części wagowych nanometrycznego węglanu wapnia oraz 1,3 części wagowych nanometrycznego tlenku tytanu do 100 części wagowych granulatu polipropylenu znajdującego się w mieszalniku. Zawartość dodatków funkcjonalnych w produkcie wynosi: 0,88% węglanu wapnia oraz 1,27% tlenku tytanu. Po ogrzaniu składników do temperatury przetwórczej i ich dokładnym wymieszaniu, masę wytłacza się formując folię o grubości ok. 20 μm. Dodatek węglanu wapnia poprawia właściwości mechaniczne folii oraz zwiększa jej wytrzymałość na podwyższoną temperaturę, a tlenek tytanu pełni rolę czynnika dezodorującego oraz zabezpieczającego przed szkodliwym działaniem promieniowania słonecznego. W celu otrzymania kleju do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu znajdującego się w mieszalniku wprowadza się w formie proszkowej 2,2 części wagowe nanometrycznego tlenku cyny (IV) i 0,8 g części wagowych nanometrycznego tlenku cyrkonu. Zawartość tlenku cyny (IV) oraz tlenku cyrkonu w produkcie wynosi odpowiednio 2,1% i 0,78%. Średni rozmiar cząstek tlenku cyny (IV) wynosi 80 nm, a tlenku cyrkonu – 120 nm. Po wstępnym wymieszaniu surowców, następuje ich ogrzanie do temperatury 110°C. W celu dokładnego połączenia składników, całość miesza się przez ok. 30 min i następnie wtryskuje do formy ogrzanej do 40°C. Po ochłodzeniu, otrzymuje się klej topliwy, który dzięki obecności tlenku cyny (IV) charakteryzuje się zwiększoną odpornością na promieniowanie słoneczne, a tlenek cyrkonu nadaje mu właściwości dezodorujące. W procesie otrzymania powłoki 4 w temperaturze 80°C rozpuszcza się 20 części wagowych poli(alkoholu) winylowego w 80 częściach wag. wody. W dalszej kolejności 10 części wagowych zawiesiny wodnej nanocząstek srebra wprowadza się do przygotowanego wcześniej roztworu poli(alkoholu) winylowego i całość miesza się w temperaturze 70°C przez 50 min. Zawartość srebra w produkcie powłokotwórczym jest równa 20 mg/kg. Średni rozmiar cząstek wynosi 50 nm. Otrzymuje się materiał powłokotwórczy, który przeznaczony jest do pokrycia folii przezroczystej. W tym celu folię zanurza się w materiale powłokotwórczym i suszy w temperaturze 30°C przez 20 h. Dzięki obecności nanocząstek srebra, produkt zyskuje właściwości antymikrobiologiczne.

Przykład 4

Sposób otrzymywania folii wielowarstwowej polega na tym, że po procesie warstwy perforacji brzegowej 5 warstwę bazową 1 łączy się warstwą kleju 2 z warstwą przezroczystą 3, od strony zewnętrznej w procesie immersji w temperaturze od 20 do 50°C w czasie od 4 do 24 godzin nanosi się powłokę 4 zawierającą nanostrukturalne CaCO₃, SnO₂, SiO₂, TiO₂, ZnO, Al(OH)₃ oraz celulozy w równych częściach w ilości od 2 do 5% po czym poddaje prasowaniu mechanicznemu pomiędzy wałkami korzystnie wałkami podgrzanyymi od 20 do 40°C.

Przykład 5

Folia wielowarstwowa od strony zewnętrznej warstwy jednowarstwowej folii przezroczystej 3 ma powłokę 4, a od strony wewnętrznej połączona jest warstwą kleju 2 z warstwą perforowaną brzegowo 5 o wymiarze perforacji 20 mm warstwą bazową 1.

Przykład 6

Folia wielowarstwowa od strony zewnętrznej warstwy dwuwarstwowej folii przezroczystej 3 ma powłokę 4, a od strony wewnętrznej połączona jest warstwą kleju 2 z warstwą perforowaną brzegowo 5 o wymiarze perforacji 10 mm warstwą bazową 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania folii wielowarstwowej polegający na nałożeniu na warstwę bazową z tworzyw sztucznych folii przezroczystej, **znamienny tym**, że po procesie warstwy perforacji brzegowej (5) w procesie immersji na warstwę przezroczystą (3) w temperaturze od 20 do 50°C. w czasie od 4 do 24 godzin od strony zewnętrznej warstwy folii przezroczystej (3) poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 2,4 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) oraz 1,7 części wagowych nanometrycznego węgla wapnia do 100 części wagowych granulatu polipropylenu lub poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 3,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyrkonu oraz 2,1 części wagowych nanocząstek celulozy do 100 części wagowych granulatu polipropylenu nanosi się na powłokę (4) wykonaną z wodnej zawiesiny 8 części wagowych skrobi z od 2 do 3 części wagowych sorbitolu i z od 3 do 4 części wagowych glicerolu następnie całość miesza się w temperaturze 80°C przez 100 minut i do otrzymanej zawiesiny dodaje się od 2 do 3 części wagowych poli(alkoholu winylowego) z dodatkami SiO₂ i Al(OH)₃ lub TiO₂ i SiO₂ lub z nanocząsteczkami srebra w ilości odpowiednio 0,46% i 0,52% w produkcie, a od strony wewnętrznej łączy się warstwą kleju (2) na bazie do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu z 2,04 części wagowych nanometrycznego węgla wapnia z nanocząstkami srebra lub z 3,09 części wagowych nanometrycznego Al(OH)₃ z nanocząstkami miedzi o stężeniu w dodatku 1800 mg/kg, a w gotowym produkcie – 54 mg/kg, o zawartości dodatku w produkcie 3% i średniego rozmiaru nanocząstek miedzi 25 nm lub z 2,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) i z 0,8 częściami wagowymi nanometrycznego tlenku cyrkonu, o zawartości tlenku cyny (IV) oraz tlenku cyrkonu w produkcie odpowiednio 2,1% i 0,78% i średniego rozmiaru nanocząstek tlenku cyny (IV) 80 nm, a tlenku cyrkonu – 120 nm z warstwą perforowaną brzegowo (5) o szerokości od 10 do 20 mm z warstwą bazową (1) i poddaje prasowaniu w temperaturze od 20 do 40°C, przy czym rozmiar nanocząstek srebra i miedzi wynosi 25 nm, a ich stężenie 54 mg/kg w gotowym produkcie.
2. Folia wielowarstwowa zawierająca warstwę bazową, warstwę folii przezroczystej **znamienna tym**, że od strony zewnętrznej warstwy folii przezroczystej (3) poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 2,4 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny (IV) oraz 1,7 części wagowych nanometrycznego węgla wapnia do 100 części wagowych granulatu polipropylenu lub poprzez wprowadzenie w formie proszkowej 3,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyrkonu oraz 2,1 części wagowych nanocząstek celulozy do 100 części wagowych granulatu polipropylenu ma powłokę (4) wykonaną z wodnej zawiesiny 8 części wagowych skrobi z od 2 do 3 części wagowych sorbitolu i z od 3 do 4 części wagowych glicerolu 1 od 2 do 3 części wagowych poli(alkoholu winylowego) z dodatkami SiO₂ i Al(OH)₃ lub TiO₂ i SiO₂ lub z nanocząsteczkami srebra w ilości odpowiednio 0,46% i 0,52% w produkcie, a od strony wewnętrznej połączona jest warstwą kleju (2) na bazie do 100 części wagowych granulatu kopolimeru etylenu z octanem winylu z 2,04 części wagowych nanometrycznego węgla wapnia z nanocząstkami srebra lub z 3,09 części wagowych nanometrycznego Al(OH)₃ z nanocząstkami miedzi o stężeniu w dodatku 1800 mg/kg, a w gotowym produkcie – 54 mg/kg, o zawartości dodatku w produkcie 3% i średniego rozmiaru nanocząstek miedzi 25 nm lub z 2,2 części wagowych nanometrycznego tlenku cyny i z 0,8 częściami wagowymi nanometrycznego tlenku cyrkonu, o zawartości tlenku cyny (IV) oraz tlenku cyrkonu w produkcie odpowiednio 2,1% i 0,78% i średniego rozmiaru nanocząstek tlenku cyny (IV) 80 nm, a tlenku cyrkonu – 120 nm warstwą z perforowaną brzegowo (5) o szerokości od 10 do 20 mm warstwą bazową (1).

Rysunki

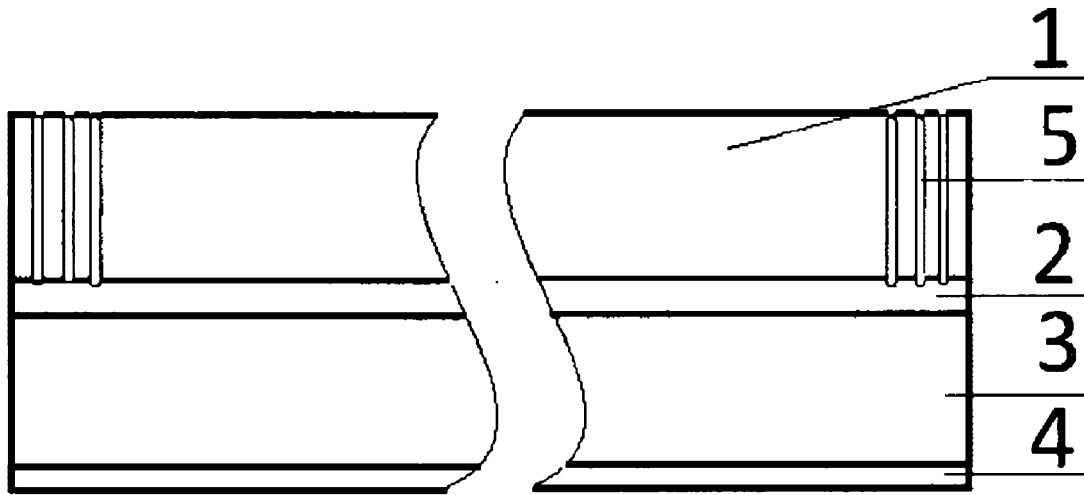


Fig. 1

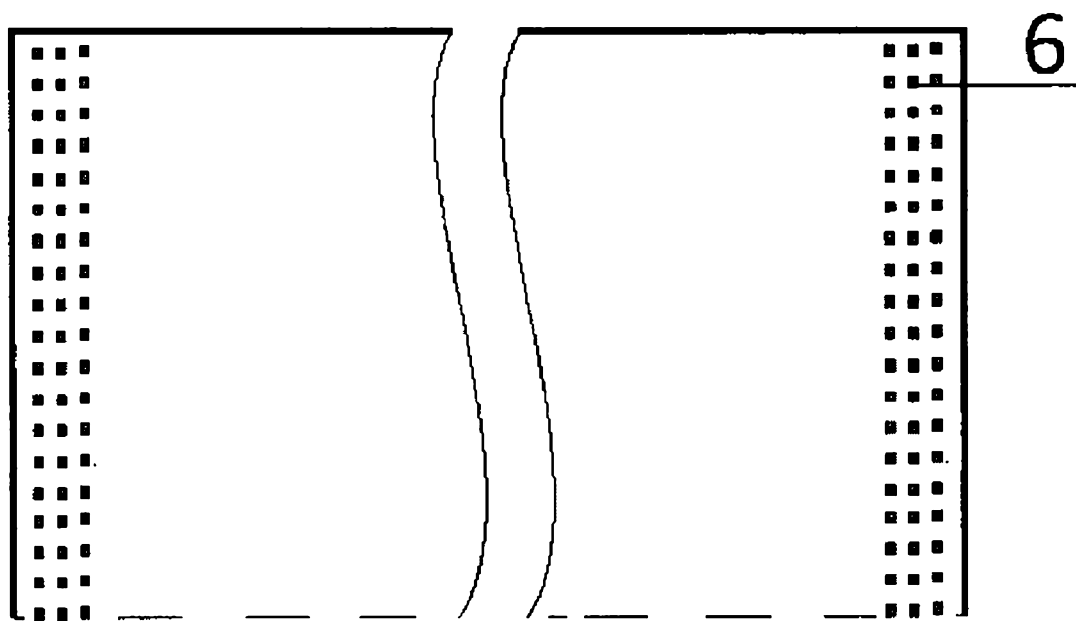


Fig. 2