

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237713**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417719**

(22) Data zgłoszenia: **24.06.2016**

(51) Int.Cl.

**B32B 27/32 (2006.01)**

**B32B 27/30 (2006.01)**

**B32B 27/18 (2006.01)**

**B29C 48/03 (2019.01)**

---

(54) **Laminat siedmiowarstwowy oraz sposób wytwarzania laminatu siedmiowarstwowego**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**03.01.2018 BUP 01/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**17.05.2021 WUP 10/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**WITOPLAST KISIELIŃSCY SPÓŁKA JAWNA,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MICHAŁ KISIELIŃSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**recz. pat. Mariusz Kondrat**

---

**PL 237713 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest laminat siedmiowarstwowy o właściwościach przeciwbakteryjnych w połączeniu z barierowymi, który znajduje zastosowanie do wytwarzania szczelnych opakowań w szczególności szczelnych dla gazów i dla cieczy stosowanych w branży kosmetycznej i parafarmaceutycznej. Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania laminatu siedmiowarstwowego.

Opakowania czy pojemniki składające się z tworzywa sztucznego, zwłaszcza tubki do takich substancji jak pasty, emulsje, ciecze, kremy, żele i maści itp. były dotychczas wytwarzane w procesie formowania rozdmuchowego tworzywa sztucznego do pożądanego kształtu. Niestety takie techniki obarczone są wadą, taką, że w przypadku stosowania materiałów najlepiej dostosowanych do formowania wtryskowego i które są giętkie w stanie spolimeryzowanym, takich jak na przykład polietylen, PVC, PVDC, uzyskuje się ścianki, które nie mają właściwości barierowych. W konsekwencji materiały, którymi są wypełnione mają skłonność do zmieniania się po przedłużającym się okresie przechowywania (utlenianie, utrata wody lub innego rozpuszczalnika lub składników o niskiej temperaturze wrzenia, itp.) a tym samym stają się bezużyteczne.

Znane z dokumentu DE1704117 oraz EP2435331 jest rozwiązanie składanej tubki stosowanej do przechowywania wyrobów kosmetycznych, której korpus posiada budowę wielowarstwową, przy czym jedną z warstw może stanowić warstwa barierowa. Dokument europejski ujawnia również sposób wytwarzania tubki obejmujący etapy formowania tubki z materiału arkusowego, nakładania termoplastycznej osłony oraz zaopatrywania korpusu w główkę.

Znane jest również toksyczne działanie jonów srebra dla mikroorganizmów, które działają bezpośrednio na ich pojedyncze komórki. Dzięki katalitycznym właściwościom srebra utlenianiu ulega materiał genetyczny komórki.

Z dokumentu JPH10146924 znane jest rozwiązanie w postaci laminatu, który ma co najmniej trzy warstwy, przy czym jedna z nich zawiera jony srebra. Z tego laminatu można wytwarzać opakowania, np. tuby. Zastosowana przedmieszka z dodatkiem jonów srebra jako nośnik wykorzystuje szkło wodne.

Nadal istnieje zapotrzebowanie na opakowania, zwłaszcza te, które zapewniają ochronę bakteriostatyczną w połączeniu z barierą zapewniającą szczelność dla gazów i dla cieczy wobec umieszczonych wewnątrz preparatów kosmetycznych lub parafarmaceutycznych. Do tej pory nie były znane tego typu tuby opakowaniowe wykonane z siedmiowarstwowego laminatu łączące w sobie właściwości antibakteryjne z barierowymi stosowane w przemyśle kosmetycznym i parafarmaceutycznym.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania laminatu siedmiowarstwowego, który zapewniałaby właściwości antibakteryjne przy jednoczesnym zapewnieniu właściwości barierowych.

Istotnym aspektem wynalazku jest również siedmiowarstwowy laminat o właściwościach zarówno antibakteryjnych jak i barierowych. Dzięki zastosowaniu tego typu siedmiowarstwowego laminatu możliwe jest uzyskanie tuby, która ma za zadanie hamowanie procesu namnażania bakterii wewnątrz umieszczonego w niej preparatu jak również zapobieganie wydostawania się (ulotniania) cennych składników zawartych w preparacie czy zapobieganie procesom wnikania czynników zewnętrznych do wnętrza tuby i oddziaływania z preparatem, jak np. wnikanie wilgoci czy tlenu, które w niekorzystny sposób reagują z preparatami kosmetycznymi lub leczniczymi.

Materiałami termoplastycznymi właściwymi do formowania warstw termoplastycznych laminatu a w konsekwencji opakowania są materiały polimerowe takie jak polietylen, polipropylen, PVC, octan celulozy, poliwęglany, kopolimery polistyrenu np. ABS. Korzystnym materiałem termoplastycznym jest materiał poliolefinowy. Odpowiednimi materiałami termoplastycznymi są homopolimery i kopolimery poliestru i poliamidów, oraz kopolimery cykloolefin. Korzystnym materiałem termoplastycznym jest materiał poliestrowy taki, jak poli(tereftalan etylenu) (PET).

Ponadto warstwę termoplastyczną również może stanowić mieszanina polietylenu HDPE z LDPE, korzystnie 80% HDPE i 20% LDPE, jak również mieszanina polietylenu z jego dowolnym kopolimerem.

Niemniej niniejszy wynalazek nie ogranicza się do podanych powyżej materiałów, ale obejmuje wszelkie materiały o właściwościach elastycznych, półsztywnych lub sztywnych mogące stanowić warstwy termoplastyczne pojemnika.

Materiałami właściwymi do tworzenia warstwy barierowej stosowanej przy formowaniu korpusu i/lub główki opakowania są tworzywa sztuczne, jak np. EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery cykloolefin (COC), tlenki krzemowe (SiO<sub>x</sub>), tlenki glinowe (Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), itp. Materiałami barierowymi do formowania warstwy barierowej korpusu są również metale jak np. aluminium.

Warstwa barierowa korpusu może być uzyskana poprzez powleczenie materiału termoplastycznego materiałem barierowym, np. folią aluminiową, bądź wytworzenie osobnej warstwy barierowej, np. z EVOH, i jej zgrzanie z warstwą termoplastyczną, lub współwytlaczanie w procesie koekstruzji.

Szczególnie korzystne jest, kiedy warstwy termoplastyczne opakowania są domieszkowane jonami srebra. Dobre rezultaty uzyskiwane są przy zastosowaniu domieszki w ilości 25 do 500 ppm w polietylenowej warstwie termoplastycznej. Dodatek jonów srebra w ilości 125 ppm 95% zapewnia redukcję bakterii z powierzchni opakowania.

Szczególnie korzystne jest kiedy warstwy termoplastyczne opakowania są domieszkowane materiałem pełniącym funkcję barierową, jak np. EVOH. Dobre rezultaty są uzyskiwane przy zastosowaniu domieszki EVOH w ilości od 0,1 do 50% wagowych w stosunku do polietylenowej warstwy termoplastycznej. Takie rozwiązanie umożliwia dobre łączenie się warstw termoplastycznych z barierową.

Istotą wynalazku jest laminat siedmiowarstwowy do wytwarzania tub opakowaniowych stosowanych w przemyśle kosmetycznym lub parafarmaceutycznym, charakteryzujący się tym, że:

– warstwa pierwsza stanowi warstwę wewnętrzną wykonaną z polimerów wybranych z grupy PE, PTFE, PVC lub ich mieszanin o grubości 10 do 20  $\mu\text{m}$  zawierającą rozproszone jony srebra w ilości od 25 do 500 ppm,

– warstwa druga stanowi warstwę polimeru termoplastycznego o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$ ,

– warstwa trzecia stanowi warstwę wiążącą o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ ,

– warstwa czwarta stanowi warstwę barierową o grubości od 9 do 20  $\mu\text{m}$ ,

– warstwa piąta stanowi warstwę wiążącą o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ ,

– warstwa szósta stanowi warstwę polimeru termoplastycznego o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$ ,

– warstwa siódma stanowi warstwę polimeru termoplastycznego o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ ; przy

czym polimer termoplastyczny jest wybrany z grupy obejmującej polietylen, polipropylen, PVC, octan celulozy, poliwęglany, kopolimery polistyrenu lub ich mieszanin; przy czym warstwę czwartą barierową stanowią materiały wybrane z grupy obejmującej: EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery cykloolefiny (COC), tlenki krzemowe (SiOx), tlenki glinowe (AlxOy) lub ich mieszaniny, lub folia aluminiowa, korzystnie EVOH.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania laminatu siedmiowarstwowego do wytwarzania tub opakowaniowych stosowanych w przemyśle kosmetycznym lub parafarmaceutycznym, w procesie koekstruzji charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące etapy:

- a) umieszczanie w ogrzewanych zewnątrz dozownikach dostarczających materiał polimerowy do dysz ekstrudera polimerów termoplastycznych lub polimerów barierowych lub polimerów wiążących lub ich mieszanin, przy czym w pierwszym dozowniku odpowiedzialnym za wytworzenie warstwy pierwszej umieszcza się materiał będący polimerami wybranymi z grupy PE, PTFE, PVC lub ich mieszaninami wraz z jonami srebra w ilości od 25 do 500 ppm, w drugim dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny odpowiedzialny za wytworzenie warstwy drugiej, w trzecim dozowniku umieszcza się polimer wiążący odpowiedzialny za wytworzenie warstwy trzeciej, w czwartym dozowniku umieszcza się polimer barierowy odpowiedzialny za wytworzenie warstwy czwartej, w piątym dozowniku umieszcza się polimer wiążący odpowiedzialny za wytworzenie warstwy piątej, w szóstym dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny odpowiedzialny za wytworzenie warstwy szóstej oraz w siódmym dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny odpowiedzialny za wytworzenie warstwy siódmej, następnie
- b) zawartość każdego z dozowników jest mieszana i ogrzewana do momentu stopienia polimerów termoplastycznych lub polimerów barierowych lub polimerów wiążących lub ich mieszanin,
- c) warstwy następnie przepływają z siedmiowarstwowego bloku zasilającego do płaskiej dyszy wytłaczania i są rozciągane do wymaganej szerokości i uzyskuje się laminat siedmiowarstwowy o układzie jak zdefiniowano wyżej,
- d) po wyjściu z dyszy laminat siedmiowarstwowy o szerokości od 300 do 400 mm jest transportowany do trzech walców kalandrujących, gdzie jest kalibrowany w szczelinie walcowniczej pod ciśnieniem,
- e) laminat siedmiowarstwowy jest poddawany chłodzeniu i ukształtowaniu powierzchni przez nałożenie go na rolki kalandra oraz nawinięcie dookoła kalandra walcowego, po czym laminat siedmiowarstwowy przesuwany jest do jednostki chłodzącej, a następnie zwijany jest do postaci rulonu, przy czym polimer termoplastyczny jest wybrany z grupy obejmującej polietylen, polipropylen, PVC, octan celulozy, poliwęglany, kopolimery polistyrenu lub ich mieszanin, przy czym warstwę czwartą barierową stanowią materiały wybrane z grupy obejmującej: EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery

cykloolefiny (COC), tlenki krzemowe (SiOx), tlenki glinowe (AlxOy) lub ich mieszaniny, lub folia aluminiowa, korzystnie EVOH.

Korzystnie sposób charakteryzuje się tym, że w miejsce polimeru barierowego stosuje się folię aluminiową o grubości 9 µm, przy czym laminat wytłaczany jest w dwóch częściach, jedną stanowi warstwa pierwsza, do niej przylega warstwa druga, na którą naprasowywana jest warstwa czwarta stanowiąca folię aluminiową, która pokryta jest 2/3 warstwy trzeciej będącej kopolimerem, a następnie łączona jest z drugą częścią laminatu, który stanowi laminat wykonany z trzech warstw polimerowych termoplastycznych: warstwy piątej, warstwy szóstej oraz warstwy siódmej.

Pojemniki wytworzone z laminatu siedmiowarstwowego z warstwą barierową z EVOH posiadają właściwości fizyczne pojemników plastikowych (giętkość i zdolność powrotu do pierwotnego kształtu), a przez dodanie polimeru barierowego EVOH stają się odporne na przenikanie do produktu niepożądanych substancji i gazów. Warstwa barierowa zabezpiecza produkt przed wpływem czynników zewnętrznych takich jak promienie UV, powietrze, wilgoć, a także przed utlenieniem się produktu czy ulatnianiem się substancji na zewnątrz pojemnika, np. substancji zapachowych.

Materiałami właściwymi do tworzenia warstwy wiążącej są substancje stosowane typowo jako kleje.

W celu potwierdzenia właściwości antybakteryjnych laminatu siedmiowarstwowego jak również opakowań z niego wykonanych dokonano oceny aktywności produktów zawierających zdyspergowane jony srebra. Badaniu poddawano tuby polietylenowe bez jonów srebra oraz tuby polietylenowe z dodatkiem 1% i 2% przedmieszki zawierającej jony srebra w stężeniu 75 i 125 ppm.

Testy wykonane zostały zgodnie z normą JIS Z 2801 Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy.

Badano aktywność bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* na płytkach z podłożem Luria Bertani agar. Do badania użyto fragmenty laminatu 1% oraz fragmenty laminatu 2%.

Logarytmiczny stopień redukcji ilości bakterii *S. Aureus* dla tuby 1% wynosił 1,0 co odpowiada 90,00% redukcji liczby bakterii.

Logarytmiczny stopień redukcji ilości bakterii *S. Aureus* dla tuby wykonanej z laminatu 2% wynosił 1,4 co odpowiada 96,48% redukcji liczby bakterii.

Logarytmiczny stopień redukcji ilości bakterii *E. Coli* dla tuby wykonanej z laminatu 1% wynosił 0,3 co odpowiada 53,97% redukcji liczby bakterii.

Logarytmiczny stopień redukcji ilości bakterii *E. Coli* dla tuby wykonanej z laminatu 2% wynosił 2,1 co odpowiada 99,17% redukcji liczby bakterii.

Materiały zawierające dodatek jonów srebra w stężeniu co najmniej 2% wykazują wysoki poziom aktywności przeciwbakteryjnej w stosunku do bakterii *S. aureus* oraz *E. coli*.

Dokonano również oceny wpływu dodatku funkcyjnego na właściwości mechaniczne materiału – testy wytrzymałości na zerwanie, testy zmęczeniowe. Badaniu poddano tuby i folie polietylenowe.

Próby poddano testom mechanicznym, w których materiał oceniono pod kątem wytrzymałości i rozciągliwości (na podstawie PN-EN ISO 527-1:2012).

Próbki do badań stanowiły próby tub oraz folii pocięte w elementy o wymiarach 15 x 650 mm z dokładnością do ± 0,1 mm. Cięcie prób przeprowadzano wertykalnie w celu określenia wytrzymałości materiału w kierunku podłużnym oraz horyzontalnie w celu określenia wytrzymałości materiału w kierunku poprzecznym. Dla każdej z próbek, przed zerwaniem, mierzono długość szerokość i grubość. Ostatnią z wymienionych wielkości mierzono za pomocą śruby mikrometrycznej. Pomiar kończono w momencie zerwania próby. Każde oznaczenie wykonano w siedmiu powtórzeniach.

Testy zmęczeniowe tych samych materiałów przeprowadzono wg opisanej powyżej metodyki poprzedzając każdy z testów 50 cyklami rozciągania prób o 10% ich początkowej długości.

Pomiarów dokonano wykorzystując uniwersalną maszynę wytrzymałościową Instron model 5543 obsługiwanej za pomocą aplikacji Merlin V 4.42.

Badaniom poddano fragmenty tub zawierające 1,0, 1,5, 2,0, 2,5% jonów srebra oraz laminat polietylenowy nie zawierający żadnych dodatków. Wszystkie przeprowadzone badania nie wykazały wpływu jonów srebra na badane właściwości laminatów oraz tub.

Ponadto badano migrację ogólną z opakowań, którą oznaczono na podstawie metodyki zawartej w treści norm:

PN-EN 1186-14:2005 – wersja polska, „Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi – Tworzywa sztuczne – Część 14: Metody badań migracji globalnej z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z produktami spożywczymi zawierającymi tłuszcze, w testach substytucyjnych z zastosowaniem izooktanu i etanolu 95 procent jako mediów substytucyjnych”

PN-EN 1186-3:2005 – wersja polska, „Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi – Tworzywa sztuczne – Część 3: Metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych przez całkowite zanurzenie”

PN-EN 1186-1:2005 – wersja polska, „Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi – Tworzywa sztuczne – Część 1: Przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badań migracji globalnej”

Badaniu poddano fragmenty tub z 1%, 1,5%, 2,0%, 2,5% przedmieszki

Tuba wykonana z laminatu bez dodatku srebra  $1,17 \pm 0,01$  [mg/dm<sup>2</sup>]

Tuba wykonana z laminatu z 1% dodatkiem srebra  $1,50 \pm 0,03$  [mg/dm<sup>2</sup>]

Tuba wykonana z laminatu z 1,5% dodatkiem srebra  $1,00 \pm 0,01$  [mg/dm<sup>2</sup>]

Tuba wykonana z laminatu z 2,0% dodatkiem srebra  $0,40 \pm 0,02$  [mg/dm<sup>2</sup>]

Tuba wykonana z laminatu z 2,5% dodatkiem srebra  $0,9 \pm 0,01$  [mg/dm<sup>2</sup>]

Składniki materiałów i wyrobów z testowanych tworzyw sztucznych nie migrują do płynu modelowego imitującego żywność w ilościach przekraczających 10 miligramów ogólnej ilości ich składników uwolnionych na dm<sup>2</sup> powierzchni kontaktu z żywnością.

W celu potwierdzenia trwałości i stabilności domieszkowanych jonów srebra zbadano migrację specyficzną srebra z opakowań, którą oznaczono na podstawie metodyki zawartej w treści norm:

PN-EN 1186-3:2005 – wersja polska, „Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi – Tworzywa sztuczne – Część 3: Metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych przez całkowite zanurzenie”

PN-EN 1186-1:2005 – wersja polska, „Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi – Tworzywa sztuczne – Część 1: Przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badań migracji globalnej” oraz metodyki dostępnej w publikacji naukowej Z. Nan, Z. Min, H. Chun-Xiang, An improved spectrophotometric method for the determination of silver with 5-[p-(dimethylamino)benzylidene]rhodanine, 5(1990) 531–533.

Badaniu poddano opakowanie wykonane z laminatu z 1% dodatkiem przedmieszki zawierające 75 ppm jonów srebra (Ag<sup>+</sup>) uzyskując wynik  $19,71 \pm 0,05$  [mg/kg] oraz opakowanie z 2% dodatkiem przedmieszki zawierające 125 ppm jonów srebra (Ag<sup>+</sup>) uzyskując wynik  $21,15 \pm 0,08$  [mg/kg].

Istotne jest, aby opakowanie było chemicznie obojętne, niezależnie od miejsca, w którym produkt będzie ekspozycyjny i używany. Konsument oczekuje, że produkt pozostanie w niezmienionym składzie. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji WE nr10/2011: „w odniesieniu do substancji, dla których załącznik jeden nie określiło limitów migracji specyficznej lub innych ograniczeń, stosuje się ogólny limit migracji specyficznej wynoszący 60 mg/kg”. W zawiązku z brakiem informacji na temat wartości specyficznej migracji dla srebra w powyższym rozporządzeniu i porównując wymieniony powyżej ogólny limit z wynikami badanych opakowań stwierdzono, że limit migracji specyficznej nie został przekroczony w żadnym z badanych materiałów.

#### P r z y k ł a d 1

Laminat składa się z siedmiu warstw termoplastycznych. Warstwą pierwszą **1** stanowiącą warstwę wewnętrzną mającą kontakt z przechowywaną w opakowaniu substancją jest warstwa polietylenowa o grubości od 10 do 20 µm, domieszkowana jonami srebra w ilości od 25 do 500 ppm zapewniając co najmniej 95% redukcję bakterii i grzybów. Kolejną warstwą jest warstwa druga **2** stanowiąca warstwę polimeru termoplastycznego, wykonana z polietylenu B o grubości od 60 do 150 µm, kolejną warstwą jest warstwa trzecia **3** stanowiąca warstwę wiążącą, o grubości od 10 do 15 µm, na którą nakładana jest warstwa czwarta **4** stanowiąca warstwę barierową, wykonana z EVOH o grubości od 10 do 20 µm. Następną warstwą jest warstwa piąta **5** stanowiąca warstwę wiążącą, o grubości od 10 do 15 µm, na którą nakładana jest warstwa szóstą **6** stanowiąca warstwę polimeru termoplastycznego, o grubości od 60 do 150 µm wykonana z np. z polietylenu. Kolejną warstwę stanowi warstwa siódma **7** będąca warstwą polimeru termoplastycznego, o grubości od 10 do 20 µm wykonana np. z polietylenu.

#### P r z y k ł a d 2

Struktura laminatu może mieć następującą konfigurację:

warstwa pierwsza **1** o grubości od 15 do 25 µm: polietylen z rozproszonymi jonami srebra – warstwa druga **2** np. polietylenowa o grubości od 100 do 160 µm – warstwa trzecia (co-polimer) **3** o grubości 19 µm – warstwa czwarta **4**, barierowa – aluminium o grubości od 9 µm, warstwa piąta **5** (co-polimer)

o grubości 21  $\mu\text{m}$  – warstwa szósta 6 polietylenowa lub polipropylenowa o grubości od 20 do 31  $\mu\text{m}$  – warstwa siódma 7 polimerowa, np. polietylenowa lub polipropylenowa o grubości od 100 do 150  $\mu\text{m}$ .

#### Przykład 3

Sposób wytwarzania laminatu siedmiowarstwowego jest procesem ciągłym, w którym termoplastyczny surowiec przekształca się w stanie stopionym w lepki płyn, po czym jest wytłaczany do postaci folii lub wstęgi.

Laminat siedmiowarstwowy wytwarzany jest w urządzeniu do wytłaczania tzw. wytłaczarce przystosowanej do wytłaczania folii płaskich (extruder flat film), która posiada 7 współwytłaczarek łączących się następnie w jednej głowicy wytłaczającej płaski laminat.

Składniki, z których wytłaczane są poszczególne warstwy umieszczone są w dozownikach po czym wytłaczarki transportują ten materiał plastyfikowany do siedmiowarstwowego bloku zasilającego. W dozownikach, które są zewnątrz ogrzewane umieszcza się odpowiedni polimer w postaci np. granulatu domieszkując go odpowiednimi składnikami, jak np. przedmieszka zawierająca jony srebra, barwnik czy dodatek innego polimeru. W dozowniku, z którego pobierany jest materiał polimerowy stanowiący warstwę pierwszą 1 (wewnętrzną) umieszcza się 98% wagowych polietylenu oraz 2% wagowych przedmieszki zawierającej 125 ppm jonów srebra, miesza i ogrzewa do temperatury stopienia składników. W kolejnych dozownikach umieszcza się i poddaje ogrzewaniu materiały polimerowe stanowiące składowe kolejnych warstw laminatu siedmiowarstwowego jak opisano w przykładzie 1. W drugim dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny, w trzecim dozowniku umieszcza się polimer wiążący, w czwartym dozowniku umieszcza się polimer barierowy, w piątym dozowniku umieszcza się polimer wiążący w szóstym dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny oraz w siódmym dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny. Poszczególne warstwy materiału są generowane w bloku zasilającym i umieszczone jedna warstwa na wierzchniej powierzchni dolnej warstwy. Stopiony materiał polimerowy pobierany jest ze wszystkich dozowników w ilościach odpowiadających grubościom warstw laminatu. Warstwy następnie przepływają z siedmiowarstwowego bloku zasilającego do płaskiej dyszy wytłaczania i są rozciągane do wymaganej szerokości walca. Szerokość otworu dyszy jest regulowana w celu utrzymywania krawędzi przycięcia najmniejszej jak to możliwe. Po wyjściu z dyszy laminat siedmiowarstwowy jest transportowany do trzech walców kalandrujących, gdzie laminat siedmiowarstwowy jest kalibrowany w szczeliny walcowniczej pod ciśnieniem. Chłodzenie i ukształtowanie powierzchni laminatu siedmiowarstwowego jest osiągnięte przez nałożenie laminatu na rolki kalandra oraz nawinięcie dokoła kalandra walcowego nr. 2 i nr. 3. Rolki mogą być hartowane indywidualnie, ponieważ ich powierzchnia jest wyposażona w specjalną powłokę chromowaną. Szczelina pomiędzy rolkami jest regulowana hydraulicznie. W kalandrze znajdują się stacje odwijania na górze i na dole do dostarczania folii dekoracyjnej, którą może być pokryty laminat siedmiowarstwowy. W szczeliny pomiędzy walcami, folia dekoracyjna pokrywa szczelnie wytłaczany laminat siedmiowarstwowy – na jego górnej lub dolnej stronie.

Struktura laminatu siedmiowarstwowego składa się z siedmiu warstw (warstwa pierwsza polietylenowa z rozproszonymi jonami srebra, warstwa druga wykonana z polietylenu, warstwa trzecia – wiążąca, warstwa czwarta – barierowa wykonana z EVOH, warstwa piąta – wiążąca, warstwa szósta wykonana z polietylenu – warstwa siódma wykonana np. z polietylenu, przy czym osiąga on grubość całkowitą od 250 do 400  $\mu\text{m}$  oraz szerokość od 300 do 400 mm.

Również folia aluminiowa może być dostarczona do stacji odwijania i wytłaczany laminat wielowarstwowy może być nią szczelnie pokryty. Warstwa folii aluminiowej pojawia się na górnej stronie wytłoczonego laminatu wielowarstwowego, przy czym musi on być ponownie pokryta 2/3 warstwy PE w dodatkowej szczeliny walcowniczej. Do wykonania tego etapu wymagany jest dodatkowy blok zasilający, a także płaska dysza. W zależności od konfiguracji warstw, wytłaczarki są następnie połączone w pierwszym bloku zasilającym/szczeliny. W ten sposób, folia aluminiowa, jest podawana w trakcie konfiguracji warstwy (laminat ABL). Urządzenie do pomiaru grubości jest zainstalowane przy wyjściu laminatu siedmiowarstwowego z kalandra, które mierzy grubość laminatu siedmiowarstwowego w sposób ciągły i dostarcza dane do wyświetlacza (z którego można odczytać dane o korekcie, a także sprawozdanie dotyczące jakości). Z kalandra laminat siedmiowarstwowy przesuwa się do jednostki chłodzącej składającej się z kilku rolek. Następnie laminat siedmiowarstwowy przechodzi do akumulatora, który umożliwia otwieranie rolki do wymiany.

Następnie laminat siedmiowarstwowy jest cięty i wykańczane są krawędzie. Odcięty materiał odpadowy nawija się lub mieli bezpośrednio. Zmielony materiał może być ponownie przetransportowany do wytłaczarki. Jednostka nawijania składa się z dwóch krętych wałów, które mają możliwość półautomatycznej wymiany bębnow i ręcznego ich usuwania (maks.  $\varnothing$  800 mm).

## Zastrzeżenia patentowe

1. Laminat siedmiowarstwowy do wytwarzania tub opakowaniowych stosowanych w przemyśle kosmetycznym lub parafarmaceutycznym, **znamienny tym**, że
  - warstwa pierwsza (1) stanowi warstwę wewnętrzną wykonaną z polimerów wybranych z grupy PE, PTFE, PVC lub ich mieszanin o grubości 10 do 20  $\mu\text{m}$  zawierającą rozproszone jony srebra w ilości od 25 do 500 ppm,
  - warstwa druga (2) stanowi warstwę polimeru termoplastycznego o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$ ,
  - warstwa trzecia (3) stanowi warstwę wiążącą o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ ,
  - warstwa czwarta (4) stanowi warstwę barierową o grubości od 9 do 20  $\mu\text{m}$ ,
  - warstwa piąta (5) stanowi warstwę wiążącą o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ ,
  - warstwa szósta (6) stanowi warstwę polimeru termoplastycznego o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$ ,
  - warstwa siódma (7) stanowi warstwę polimeru termoplastycznego o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ ;

przy czym polimer termoplastyczny jest wybrany z grupy obejmującej polietylen, polipropylen, PVC, octan celulozy, poliwęglany, kopolimery polistyrenu lub ich mieszanin; przy czym warstwę czwartą (4) barierową stanowią materiały wybrane z grupy obejmującej: EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery cykloolefiny (COC), tlenki krzemowe (SiOx), tlenki glinowe (AlxOy) lub ich mieszaniny, lub folia aluminiowa, korzystnie EVOH.

2. Sposób wytwarzania laminatu siedmiowarstwowego do wytwarzania tub opakowaniowych stosowanych w przemyśle kosmetycznym lub parafarmaceutycznym, w procesie koekstruzji **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
  - a) umieszczanie w ogrzewanych zewnętrznie dozownikach dostarczających materiał polimerowy do dysz ekstrudera polimerów termoplastycznych lub polimerów barierowych lub polimerów wiążących lub ich mieszanin, przy czym w pierwszym dozowniku odpowiedzialnym za wytworzenie warstwy pierwszej (1) umieszcza się materiał będący polimerami wybranymi z grupy PE, PTFE, PVC lub ich mieszaninami wraz z jonami srebra w ilości od 25 do 500 ppm, w drugim dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny odpowiedzialny za wytworzenie warstwy drugiej (2), w trzecim dozowniku umieszcza się polimer wiążący odpowiedzialny za wytworzenie warstwy trzeciej (3), w czwartym dozowniku umieszcza się polimer barierowy odpowiedzialny za wytworzenie warstwy czwartej (4), w piątym dozowniku umieszcza się polimer wiążący odpowiedzialny za wytworzenie warstwy piątej (5), w szóstym dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny odpowiedzialny za wytworzenie warstwy szóstej (6) oraz w siódmym dozowniku umieszcza się polimer termoplastyczny odpowiedzialny za wytworzenie warstwy siódmej (7), następnie
  - b) zawartość każdego z dozowników jest mieszana i ogrzewana do momentu stopienia polimerów termoplastycznych lub polimerów barierowych lub polimerów wiążących lub ich mieszanin,
  - c) warstwy następnie przepływają z siedmiowarstwowego bloku zasilającego do płaskiej dyszy wytłaczania i są rozciągane do wymaganej szerokości i uzyskuje się laminat siedmiowarstwowy o układzie jak zdefiniowano w zastrz. 1,
  - d) po wyjściu z dyszy laminat siedmiowarstwowy o szerokości od 300 do 400 mm jest transportowany do trzech walców kalandrujących, gdzie jest kalibrowany w szczelinie walcowniczej pod ciśnieniem,
  - e) laminat siedmiowarstwowy jest poddawany chłodzeniu i ukształtowaniu powierzchni przez nałożenie go na rolki kalandra oraz nawinięcie dokoła kalandra walcowego, po czym laminat siedmiowarstwowy przesuwany jest do jednostki chłodzącej, a następnie zwijany jest do postaci rulonu,

przy czym polimer termoplastyczny jest wybrany z grupy obejmującej polietylen, polipropylen, PVC, octan celulozy, poliwęglany, kopolimery polistyrenu lub ich mieszanin, przy czym warstwę czwartą (4) barierową stanowią materiały wybrane z grupy obejmującej: EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery cykloolefiny (COC), tlenki krzemowe (SiOx), tlenki glinowe (AlxOy) lub ich mieszaniny, lub folia aluminiowa, korzystnie EVOH.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że w miejsce polimeru barierowego stosuje się folię aluminiową o grubości 9  $\mu\text{m}$ , przy czym laminat wytłaczany jest w dwóch częściach, jedną stanowi warstwa pierwsza (1), do niej przylega warstwa druga (2), na którą naprasowywana jest warstwa czwarta (4) stanowiąca folię aluminiową, która pokryta jest 2/3 warstwy trzeciej (3) będącej kopolimerem, a następnie łączona jest z drugą częścią laminatu, który stanowi laminat wykonany z trzech warstw polimerowych termoplastycznych: warstwy piątej (5), warstwy szóstej (6) oraz warstwy siódmej (7).

### Rysunek

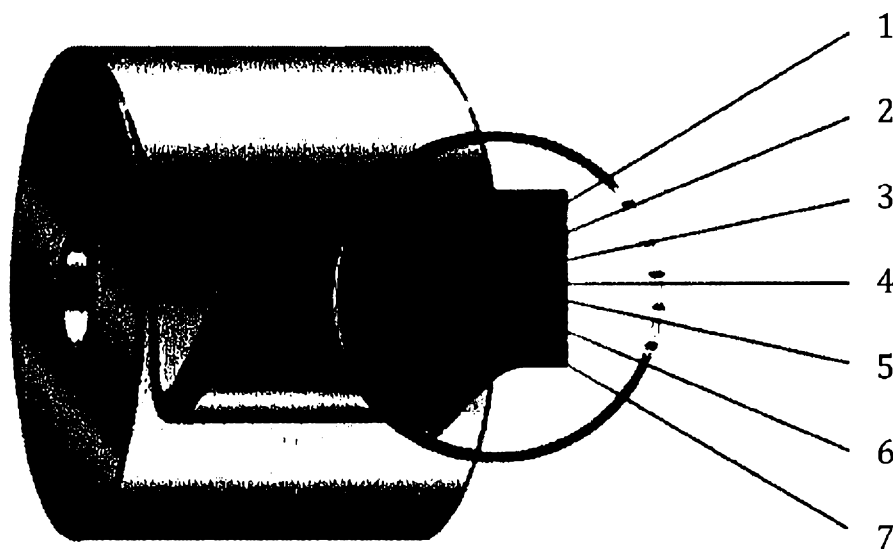


Fig. 1