

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233671**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **414468**

(22) Data zgłoszenia: **23.10.2015**

(51) Int.Cl.
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B65D 65/02 (2006.01)
B65D 65/38 (2006.01)

(54) **Wielowarstwowa folia opakowaniowa oraz sposób wytwarzania
wielowarstwowej folii opakowaniowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.04.2017 BUP 09/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

**AERO PLAST SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Chełmża, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARCO ZANELLA, Venegono Superiore, IT

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Andrzej Witek

PL 233671 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wielowarstwowa folia opakowaniowa oraz sposób wytwarzania wielowarstwowej folii opakowaniowej, przeznaczonych w szczególności do elastycznego opakowywania produktów wilgotnych, stosowanej w rolnictwie do owijania bel siana.

W stanie techniki znane są różne wielowarstwowe folie przeznaczone dla rolnictwa. Z opisu patentowego PL187341B1 pod tytułem „Materiał opakowaniowy wielowarstwowy, zwłaszcza na opakowania elastyczne” znany jest wielowarstwowy materiał opakowaniowy, zwłaszcza na opakowania elastyczne, który zawiera, patrząc od zewnętrznej powierzchni w kierunku wewnętrznej powierzchni opakowania, zewnętrzną, zasadniczo przezroczystą folię mającą odwrotny druk na swojej powierzchni skierowanej do wewnątrz, warstwę pośrednią przylegającą do zadrukowanej powierzchni folii zewnętrznej i nałożoną w postaci płynnej na wewnętrznej zadrukowanej powierzchni folii zewnętrznej warstwę metalizacji przylegającą do wewnętrznej powierzchni warstwy gazoszczelnej i wewnętrzną warstwę środka uszczelniającego, korzystnie w postaci poliolefinu.

Z opisu patentowego PL188626B1 pod tytułem „Termoplastyczna, wielowarstwowa folia opakowaniowa”, znana jest wielowarstwowa folia opakowaniowa, składająca się z rdzeniowej warstwy barierowej dla tlenu, zawierającej kopolimer etylen-alkohol winylowy; dwóch warstw zewnętrznych oraz dwóch warstw klejowych, z których każda znajduje się pomiędzy warstwą rdzeniową i każdą z dwóch warstw zewnętrznych. Cytowana w opisie wielowarstwowa folia opakowaniowa charakteryzuje się tym, że przynajmniej jedna z warstw zewnętrznych zawiera mieszaninę trzech składników A, B i C, w której składnik A jest homogenicznym lub heterogenicznym kopolimerem etylen- α -olefina o gęstości od 0,915 g/cm³ do 0,925 g/cm³, składnik B jest homogenicznym lub heterogenicznym kopolimerem etylen- α -olefina o gęstości co najmniej 0,925 g/cm³, a składnik C jest homogenicznym lub heterogenicznym kopolimerem etylen- α -olefina o gęstości nie większej niż 0,915 g/cm³. W cytowanym dokumencie ujawnione zostało także zastosowanie zmodyfikowanych kopolimerów etylen- α -olefina o gęstości od około 0,880 g/cm³ do około 0,908 g/cm³ jako warstw klejowych, w celu polepszenia adhezji międzywarstwowej i podatności na uszczelnianie folii z warstwą rdzeniową, zawierającą kopolimer etylen-alkohol winylowy lub poliamid i warstwy zewnętrzne zawierające kopolimer etylen- α -olefina.

Z opisu patentowego PL186579B1 pod tytułem „Wielowarstwowa folia plastikowa, stosowana do opakowywania produktów spożywczych i sposób wytwarzania wielowarstwowej folii plastikowej, stosowanej do opakowywania produktów spożywczych”, znana jest wielowarstwowa folia opakowaniowa, mająca przynajmniej pięć warstw ułożonych w kolejności i w kontakcie jedna z drugą, która charakteryzuje się tym, że zawiera pierwszą warstwę, stanowiącą przynajmniej 50% wagowo kopolimeru propenu i przynajmniej jednej olefiny alfa wybranej z grupy składającej się z etylenu, butenu-1, metylopentenu-1, heksenu-1, oktenu-1 i ich mieszanin, mającego zawartość propenu przynajmniej 60% wag., drugą i czwartą warstwę, z których każda zawiera przynajmniej 10% pierwszego kopolimeru etylenu i przynajmniej jeden C₄-C₈ olefiny alfa, przy czym ten kopolimer ma gęstość od 0,900 do 0,915 g/cm³ i wskaźnik topliwości mniejszy niż 1,0 dg/min i przynajmniej 10% drugiego kopolimeru etylenu i od 4 do 18% estru winylowego lub akrylanu alkilowego i przynajmniej 10% modyfikowanego bezwodnikiem trzeciego kopolimeru etylenu i przynajmniej jednej olefiny alfa, estru winylowego lub akrylanu alkilowego i od 0 do 30% czwartego kopolimeru etylenu i przynajmniej jednej C₃-C₈ olefiny alfa, mającego gęstość mniejszą niż 0,900 g/cm³ i temperaturę topnienia mniejszą niż 85°C, trzecią warstwę zawierającą przynajmniej 80% wagowo kopolimeru EV0H mającego zawartość etylenu co najmniej 38% molowych i piątą warstwę zawierającą przynajmniej 30% pierwszego kopolimeru etylenu z przynajmniej jedną C₄-C₈ olefiną alfa, przy czym ten pierwszy kopolimer ma gęstość od 0,900 do 0,915 g/cm³ i wskaźnik topliwości niższy niż 1,0 dg/min i przynajmniej 10% drugiego kopolimeru etylenu z od 4 do 18% estru winylu lub akrylanu alkilowego i od 0 do 30% trzeciego kopolimeru etylenu i przynajmniej jednej C₃-C₈ olefiny alfa, mającego gęstość mniejszą niż 0,900 g/cm³ i temperaturę topnienia niższą niż 85°C.

Z kolei w opisie polskiego zgłoszenia patentowego P.400850 pod tytułem „Sposób wytwarzania biodegradowalnej folii stretch do owijania towarów”, ujawniono sposób wytwarzania biodegradowalnej folii stretch do owijania towarów, zwłaszcza folii rolniczej do owijania sianokiszonki, folii przemysłowej do owijania palet, polegający na przygotowaniu granulatu, podgrzaniu do stanu płynnego i poddaniu procesowi wylewu, przy czym granulát polietylenowy o niskiej gęstości, korzystnie polietylen C4 w ilości 40% wag. z regranulatem w ilości 10% wag., miesza się z komponentami biodegradowalnymi

w ilości 40% wag. z dodatkiem biokomponentów, korzystnie wytwarzanych z kukurydzy w ilości 10% wag. i poddaje się procesowi ekstruzji w temperaturze od 130°C do 180°C, po czym wylewa się uplastycznioną masę warstwowo na wał formujący, który rozciąga masę na odpowiednią grubość od 9 μm do 35 μm , z jednoczesnym chłodzeniem masy do temperatury około 30°C lub temperatury otoczenia, przy wilgotności nie przekraczającej 70%, po czym nawija się tuleje papierowe lub z PCV.

Natomiast z europejskiego patentu EP2193026B1 pod tytułem „Use of a prestretched agricultural stretch wrap film for baling”, znane jest zastosowanie wstępnie rozciąganej rolniczej rozciągliwej folii owijającej do zastosowań związanych z belowaniem, przy czym folia ta jest wytwarzana przez wstępne rozciąganie zawierającej polietylen wytłaczanej współbieżnie z rozdmuchiwaniami folii, która zawiera co najmniej dwie warstwy połączone ze sobą, w kierunku wzdłużnym aż do najwyżej 70%, w taki sposób, że ma ona nadal zdolność wydłużania w kierunku wzdłużnym wynoszącą co najmniej 310%, mierzoną według ASTM D882, a także gdzie wymieniona folia ma grubość wynoszącą pomiędzy 13 a 30 μm . Cytowana folia charakteryzuje się przepuszczalnością tlenu wynoszącą nie więcej niż 10000 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dzień} \cdot \text{atm}$. Zastosowanie wspomnianej folii obejmuje natomiast pakowanie trawy, sło-
du, miazgi buraka cukrowego, słomy lub odpadów domowych oraz temu podobnych.

Znane w dziedzinie techniki folie opakowaniowe, przeznaczone w szczególności do owijania sianokiszonki, pomimo posiadania w niektórych przypadkach cech barierowych dla wilgoci i tlenu, wytrzymałości na rozciąganie i na przebicie, nie zapewniają należytego zabezpieczenia owijanego materiału, przez co pojawiają się problemy z przebijaniem folii, czy też tworzeniem się pleśni po 12 miesiącach użytkowania, co z kolei wpływa na uzyskiwany produkt, który nie nadaje się do wykorzystania jako źródło paszy dla zwierząt. Tworzenie się pleśni pochodzących z obecności powietrza i wilgoci w sianokiszonce, nawet w dobrze owiniętych belach powoduje powstawanie niebezpiecznych grzybów, wytwarzających toksyny szkodliwe nie tylko dla zwierząt, lecz także dla ludzi, takie jak mykotoksyny. Zgodnie z ostatnim raportem Brazilian Journal of Animal Health and Production z 2012 roku, stwierdzono obecność niebezpiecznych toksyn pochodzących z pleśni, w niektórych próbkach mleka. W oświadczeniu Brazilian Journal of Animal Health and Production zasugerowano, że bezpieczeństwo żywności zaczyna się na początku łańcucha, w związku z czym istotną staje się odpowiednia dbałość o wytwarzane pasze dla zwierząt, w szczególności zabezpieczenie przed powstawaniem pleśni, źródła toksycznych związków.

Problemem techniczny stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest zaproponowanie takiej folii opakowaniowej oraz jej sposobu wytwarzania, które zapewnią folię opakowaniową, w szczególności przeznaczoną do owijania sianokiszonki, która będzie posiadała zwiększone właściwości barierowe dla tlenu i wilgoci skutkując folią o zredukowanej szybkości transmisji tlenu i pary wodnej. Pożądane jest dodatkowo by folia posiadała ulepszone właściwości mechaniczne, w tym zwiększoną odporność na rozciąganie oraz na przekłucia i przebicia, charakteryzowała się powrotem elastycznym, wysoką przyczepnością oraz wytrzymałością i odpornością na działanie środowiska przez okres dłuższy niż 12 miesięcy. Co więcej, pożądane jest by folia zapewniając wyżej wymienione właściwości, posiadała zmniejszoną grubość, a jej wytwarzanie pochłaniało mniejszą ilość surowca, przy czym wytworzona folia zawierałaby zwiększoną frakcję materiału pochodzącego z recyklingu i jako taka nadawała się do tego procesu. Dodatkowo folia powinna być przezroczysta dla światła widzialnego, pozwalając na inspekcję stanu upraw podczas kiszonki, a przy tym powinna być odporna na promieniowanie UV, zwiększając odporność na warunki atmosferyczne. Nieoczekiwanie powyższy problem techniczny rozwiązuje przedmiotowy wynalazek.

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest wielowarstwowa folia opakowaniowa, w szczególności do elastycznego opakowywania produktów wilgotnych, składająca się z szeregu warstw ułożonych w stos, przy czym warstwa rdzeniowa stanowi warstwę środkową i jest wykonana z kopolimeru etylen/alkohol winylowy (EV0H), znamienna tym, że do warstwy rdzeniowej od strony wewnętrznej przyłączona jest wewnętrzna warstwa barierowa wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi poli(heksametyleno adyloamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie do warstwy barierowej (6) poprzez warstwę adhezyjną z żywicy poliolefinowej, przyłączoną do warstwy barierowej, przyłączona jest pierwsza warstwa wewnętrzna z heksenowego polietylenu liniowego o małej gęstości (C6-LLDPE), natomiast od strony zewnętrznej do warstwy środkowej przyłączona jest zewnętrzna warstwa barierowa wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi poli(heksametyleno adyloamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi aromatyczny poliamid poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie do warstwy barierowej poprzez warstwę adhezyjną z żywicy poliolefinowej, przy-

łączoną do warstwy barierowej, przyłączona jest pierwsza warstwa zewnętrzna wykonana z mieszaniny polimerów, w której 90% wag. stanowi oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C8-LLDPE) i 10% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA). W korzystnej realizacji wynalazku warstwa rdzeniowa posiada grubość wynoszącą 10% grubości całkowitej folii, warstwa barierowa posiada grubość wynoszącą 12% grubości całkowitej folii, pierwsza warstwa wewnętrzna posiada grubość wynoszącą 20% grubości całkowitej folii, pierwsza warstwa zewnętrzna posiada grubość wynoszącą 28% grubości całkowitej folii, warstwa adhezyjna posiada grubość wynoszącą 9% grubości całkowitej folii. W następnej korzystnej realizacji wynalazku od strony wewnętrznej, do pierwszej warstwy wewnętrznej, przyłączona jest druga warstwa wewnętrzna wykonana z oktanowego polietylen liniowego o małej gęstości (C8-LLDPE), a od strony zewnętrznej, do pierwszej warstwy zewnętrznej, przyłączona jest druga warstwa zewnętrzna, wykonana z mieszaniny polimerów, w której 60% wag. stanowi heksenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C6-LLDPE) oraz 40% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA). W korzystnej realizacji wynalazku warstwa rdzeniowa, pierwsza warstwa wewnętrzna i druga warstwa wewnętrzna posiada grubość wynoszącą 10% grubości całkowitej folii, warstwa barierowa posiada grubość wynoszącą 12% grubości całkowitej folii, pierwsza warstwa zewnętrzna i druga warstwa zewnętrzna posiada grubość wynoszącą 14% grubości całkowitej folii, warstwa adhezyjna posiada grubość wynoszącą 9% grubości całkowitej folii. W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku całkowita grubość folii wynosi 20 μm .

Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielowarstwowej folii opakowaniowej, zdefiniowanej w pierwszym przedmiocie wynalazku, charakteryzujący się tym, że współwytłacza się szereg warstw tak, że do warstwy rdzeniowej z kopolimeru etylen/alkohol winylowy (EVOH), od strony wewnętrznej, przyłączona jest warstwa barierowa wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie poprzez warstwę adhezyjną z żywicy poliolefinowej, pierwsza warstwa wewnętrzna z heksenowego polietylen liniowego o małej gęstości (C6-LLDPE), natomiast od strony zewnętrznej przyłączone są warstwa barierowa wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi alifatyczny kopoliamid poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie poprzez warstwę adhezyjną z żywicy poliolefinowej, pierwsza warstwa zewnętrzna wykonana z mieszaniny polimerów, w której 90% wag. stanowi oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C8-LLDPE) i 10% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA). W korzystnej realizacji wynalazku współwytłacza się 30 dodatkowe warstwy tak, że od strony wewnętrznej, do pierwszej warstwy wewnętrznej, współwytłaczana jest druga warstwa wewnętrzna wykonana z oktanowego polietylen liniowego o małej gęstości (C8-LLDPE), a od strony zewnętrznej, do pierwszej warstwy zewnętrznej, współwytłaczana jest druga warstwa zewnętrzna, wykonana z mieszaniny polimerów, w której 60% wag. stanowi heksenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C6-LDPE) oraz 40% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA).

Wielowarstwowa folia opakowaniowa według niniejszego wynalazku, poprzez zastosowanie kilku warstw opartych na różnych polimerach, zapewnia ulepszone właściwości barierowe, znacząco redukując transmisję tlenu i wilgoci, w szczególności pary wodnej, co pozwala zabezpieczyć owinięty materiał przed powstawaniem pleśni. Dodatkowo wytworzona sposobem według wynalazku folia charakteryzuje się ulepszonymi właściwościami mechanicznymi, w tym większą wytrzymałością na rozciąganie (pozwala uzyskać aż sześciokrotne wydłużenie), odpornością na przebicia, wysoką przyczepnością oraz elastycznym powrotem (zapewnia duży stopień szczelności beli). Co więcej, zastosowanie absorbera UV pozwoliło uzyskać dużą odporność folii na działanie promieniowania UV, a tym samym zwiększoną odporność na działanie czynników atmosferycznych. Te wszystkie cechy uzyskano w wielowarstwowej folii według niniejszego wynalazku, przy zredukowanej grubości i masie samej folii, co stanowi dodatkowe zalety ekonomiczne, polegające na zmniejszonym zużyciu substratów, łatwiejszym i tańszym magazynowaniu, transportowaniu i wykorzystywaniu wspomnianej wielowarstwowej folii opakowaniowej. Dodatkowo folia opakowaniowa posiada duży stopień przezroczystości (ponad 90%) co pozwala na inspekcję materiału zawiniętego w belę i szybką reakcję w przypadku pojawienia się niepożądanego pleśni. Dodatkowo wytwarzając wielowarstwową folię opakowaniową według niniejszego wynalazku można wykorzystywać dużą frakcję materiałów pochodzących z recyklingu, a wytworzony materiał sam nadaje się do ponownego wykorzystania. W wielowarstwowach foliach opakowaniowych bardzo wysokiej jakości można zastosować do 10% wag. regranulatu pocho-

dzącego z recyklingu, natomiast w foliach opakowaniowych o nieco niższej jakości można zastosować nawet do 40% wag. regranulatu z recyklingu.

Przedmiot wynalazku został zaprezentowany w przykładzie wykonania na załączonym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój poprzeczny wielowarstwowej folii opakowaniowej według pierwszej realizacji niniejszego wynalazku, natomiast fig. 2 przedstawia przekrój poprzeczny wielowarstwowej folii opakowaniowej według drugiej realizacji niniejszego wynalazku.

Przykład 1

Wielowarstwowa folia opakowaniowa w pierwszej realizacji niniejszego wynalazku została przedstawiona w przekroju poprzecznym na fig. 1. Wielowarstwowa folia opakowaniowa składa się z siedmiu warstw ułożonych w stos, przy czym warstwę środkową stanowi warstwa rdzeniowa 5 wykonana z kopolimeru etylen/alkohol winylowy EVOH o grubości 2,0 μm (10% całkowitej grubości wielowarstwowej folii opakowaniowej). W tym przykładzie realizacji kopolimer etylenu i alkoholu winylowego EVOH stanowił produkt handlowy o nazwie Soarnol GH3804 oferowany w sprzedaży przez firmę Nippon Gohsei. Do warstwy rdzeniowej 5, od strony wewnętrznej, przyłączona została warstwa barierowa 6 o grubości 2,4 μm , wykonana z mieszaniny polimerów, w stosunku 80% wag. alifatyczny kopoliamid PA6/66 i 20% wag. aromatyczny poliamid PA6I/6T. Alifatyczny kopoliamid PA6/66 stanowił produkt handlowy o nazwie Ultramid C40 oferowany w sprzedaży przez firmę BASF Corp., a aromatyczny poliamid PA6I/6T stanowił produkt handlowy Sellar PA3426 oferowany w sprzedaży przez firmę DuPont Comp. Następnie na warstwie barierowej 6 znajdowała się warstwa adhezyjna 7 wykonana z żywicy poliolefinowej o grubości 1,8 μm , w postaci produktu handlowego o nazwie Admer 1950T, oferowanego w sprzedaży przez firmę Mitsui Chemicals. Od strony wewnętrznej wielowarstwowej folii opakowaniowej, poprzez warstwę adhezyjną 7, przyłączona została pierwsza warstwa wewnętrzna 8, o grubości 4,0 μm , wykonana z heksenowego polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE, w postaci produktu handlowego o nazwie Dowlex 2045, oferowanego w sprzedaży przez firmę Dow Chemical Comp. Pierwsza warstwa wewnętrzna 8 stanowiła w tym przykładzie realizacji skrajną warstwę wewnętrzną wielowarstwowej folii opakowaniowej.

Natomiast od zewnętrznej strony wielowarstwowej folii opakowaniowej, do warstwy rdzeniowej 5 przyłączona została warstwa barierowa 4 o grubości 2,4 μm , wykonana z mieszaniny polimerów, w stosunku 80% wag. alifatyczny kopoliamid PA6/66 i 20% wag. aromatyczny poliamid PA6I/6T. Podobnie alifatyczny kopoliamid PA6/66 stanowił produkt handlowy o nazwie Ultramid C40 oferowany w sprzedaży przez firmę BASF Corp., a aromatyczny poliamid PA6I/6T stanowił produkt handlowy Sellar PA3426, oferowany w sprzedaży przez firmę DuPont Comp. Następną warstwę, od strony zewnętrznej wielowarstwowej folii opakowaniowej, stanowiła warstwa adhezyjna 3 o grubości 1,8 μm , wykonana z żywicy poliolefinowej, w postaci produktu handlowego o nazwie Admer 1950T, oferowanego w sprzedaży przez firmę Mitsui Chemicals. Kolejną warstwę stanowiła pierwsza warstwa zewnętrzna 2 o grubości 5,6 μm , wykonana z mieszaniny polimerów w stosunku 90% wag. oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE i 10% wag. kopolimer etylenu i octanu winylu EVA. We wspomnianej mieszaninie polimerów oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE stanowił produkt handlowy o nazwie Dowlex XZ89467, a kopolimer etylenu i octanu winylu EVA stanowił produkt handlowy o nazwie Escorene Ultra, oferowany w sprzedaży przez firmę ExxonMobil Chemical. Pierwsza warstwa zewnętrzna 2 stanowiła w tym przykładzie realizacji skrajną warstwę zewnętrzną wielowarstwowej folii opakowaniowej. Całkowita grubość otrzymanej wielowarstwowej folii opakowaniowej wyniosła 20 μm .

Otrzymaną wielowarstwową folię opakowaniową według pierwszej realizacji niniejszego wynalazku poddano badaniom pod kontem uzyskiwania cech istotnych z punktu widzenia aplikacji do siąnokiszonki, a otrzymane parametry charakterystyczne zestawiono z parametrami folii produkowanych przez czołowych producentów tego rodzaju materiałów, w tym Unterland, Manuli, Aspla, Trioplast, Barbier oraz Raniplast. Uzyskane parametry jakościowe i ilościowe zestawiono w poniższej tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości techniczne folii	Produkty czołowych producentów folii do sianokiszonki (grubość 25 μm)	Wielowarstwowa folia opakowaniowa wg niniejszego wynalazku (grubość 20 μm)
Ogólne właściwości mechaniczne	wydłużenie $\geq 400\%$ wytrzymałość na rozciąganie 50 MPa	wydłużenie $\geq 600\%$ wytrzymałość na rozciąganie 60MPa
Odporność na przebicie	30 N	40 N
Własności barierowe tlenu i pary wodnej	$T_{O_2} > 4000 \text{ cc}/24 \text{ hr.m}^2$ $T_{WV} > 15 \text{ g}/24 \text{ hr.m}^2$	$T_{O_2} \sim 20 \text{ cc}/24 \text{ hr.m}^2$ $T_{WV} \sim 6 \text{ g}/24 \text{ hr.m}^2$
Własności przyczepności	160 - 180 g	> 200 g
Odporność na warunki atmosferyczne	> 1 rok Europa Środkowa	> 3 lata Europa Środkowa
Właściwości optyczne	transm. światła ok. 90% zamglenie ok. 4%	Transm. światła > 93% zamglenie ok. 2 - 3%
Odporność na metale ciężkie	Nie ma dowodów w przypadku innych folii	Obecność warstw PA daje odporność na metale ciężkie
Wykorzystanie frakcji recyklingowej	Ok. 20% wag.	Ok. 20% wag.

W tabeli 1 zebrano właściwości wielowarstwowej folii opakowaniowej według niniejszego wynalazku i porównano z parametrami folii przeznaczonych do sianokiszonki, wytworzonych przez czołowych producentów. Jak widać wielowarstwowa folia opakowaniowa według pierwszej realizacji niniejszego wynalazku charakteryzuje się zdecydowanie lepszymi parametrami mechanicznymi, takimi jak wydłużenie, wytrzymałość na rozciąganie, odporność na przebicie, przyczepność. Co więcej wielowarstwowa folia opakowaniowa według pierwszej realizacji niniejszego wynalazku posiada korzystniejsze, z punktu widzenia wspomnianej aplikacji, właściwości barierowe tlenu i pary wodnej, przez co pozwala uzyskać produkt wolny od pleśni przez zdecydowanie dłuższy czas przetrzymywania w folii.

Zastosowana struktura i wyselekcjonowany skład folii według niniejszego wynalazku pozwala uzyskać produkt odporny na warunki atmosferyczne nawet przez okres 3 lat. Co więcej zastosowanie warstw PA nadało folii właściwości odporności na metale ciężkie, co nie było dotychczas rozwiązane w którymkolwiek z produktów rynkowych. Korzystniejsza transmisja światła i mniejsze zamglenie pozwalają na lepszą inspekcję fermentowanego produktu. Wykorzystanie ok. 20% wag. frakcji recyklingowej dobrze wpisuje się w aktualne trendy ochrony środowiska. Ponadto te ulepszone właściwości wielowarstwowej folii opakowaniowej uzyskano dla folii cieńszej od folii dostępnych na rynku (20 µm w porównaniu do 25 µm folii dostępnych w sprzedaży przez czołowych producentów) co pozwala dodatkowo uzyskać zalety ekonomiczne w postaci mniejszej ilości substratów koniecznych do wytworzenia folii, lżejszego produktu o mniejszych rozmiarach, łatwiejszego w magazynowaniu i transporcie.

Przykład 2

Wielowarstwowa folia opakowaniowa w drugiej realizacji niniejszego wynalazku została przedstawiona w przekroju poprzecznym na fig. 2. Wielowarstwowa folia opakowaniowa składa się z dziewięciu warstw ułożonych w stos, przy czym warstwę środkową stanowi warstwa rdzeniowa 5 wykonana z kopolimeru etylen/alkohol winylowy EVOH o grubości 2 µm (10% całkowitej grubości wielowarstwowej folii opakowaniowej). W tym przykładzie realizacji kopolimer etylenu i alkoholu winylowego EVOH stanowił produkt handlowy o nazwie Soarnol GH3804 oferowany w sprzedaży przez firmę Nippon Gohsei. Do warstwy rdzeniowej 5, od strony wewnętrznej, przyłączona została warstwa barierowa 6 o grubości 2,4 µm, wykonana z mieszaniny polimerów, w stosunku 80% wag. alifatyczny kopoliamid PA6/66 i 20% wag. aromatyczny poliamid PA6I/6T. Alifatyczny kopoliamid PA6/66 stanowił produkt handlowy o nazwie Ultramid C40 oferowany w sprzedaży przez firmę BASF Corp., a aromatyczny poliamid PA6I/6T stanowił produkt handlowy Sellar PA3426 oferowany w sprzedaży przez firmę DuPont Comp. Następnie na warstwie barierowej 6 znajdowała się warstwa adhezyjna 7 wykonana z żywicy poliolefinowej o grubości 1,8 µm, w postaci produktu handlowego o nazwie Admer 1950T, oferowanego w sprzedaży przez firmę Mitsui Chemicals. Od strony wewnętrznej wielowarstwowej folii opakowaniowej, poprzez warstwę adhezyjną 7, przyłączona została pierwsza warstwa wewnętrzna 8, o grubości 2,0 µm, wykonana z heksenowego polietylenu liniowego o małej gęstości C8-LLDPE, w postaci produktu handlowego o nazwie Dowlex 2045, oferowanego w sprzedaży przez firmę Dow Chemical Comp. Ostatnią warstwę od strony wewnętrznej wielowarstwowej folii opakowaniowej stanowiła druga warstwa wewnętrzna 9 o grubości 2,0 µm, wykonana z oktenowego polietylenu liniowego o małej gęstości C8-LLDPE, który w tym przykładzie realizacji stanowił produkt handlowy o nazwie Dowlex XZ89467, również oferowany w sprzedaży przez firmę Dow Chemical Comp.

Natomiast od zewnętrznej strony wielowarstwowej folii opakowaniowej, do warstwy rdzeniowej 5 przyłączona została warstwa barierowa 4 o grubości 2,4 µm, wykonana z mieszaniny polimerów, w stosunku 80% wag. alifatyczny kopoliamid PA6/66 i 20% wag. aromatyczny poliamid PA6I/6T. Podobnie alifatyczny kopoliamid PA6/66 stanowił produkt handlowy o nazwie Ultramid C40 oferowany w sprzedaży przez firmę BASF Corp., a aromatyczny poliamid PA6I/6T stanowił produkt handlowy Sellar PA3426, oferowany w sprzedaży przez firmę DuPont Comp. Następną warstwę, od strony zewnętrznej wielowarstwowej folii opakowaniowej, stanowiła warstwa adhezyjna 3 o grubości 1,8 µm, wykonana z żywicy poliolefinowej, w postaci produktu handlowego o nazwie Admer 1950T, oferowanego w sprzedaży przez firmę Mitsui Chemicals. Kolejną warstwę stanowiła pierwsza warstwa zewnętrzna 2 o grubości 2,8 µm, wykonana z mieszaniny polimerów w stosunku 90% wag. oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE i 10% wag. kopolimer etylenu i octanu winylu EVA. We wspomnianej mieszaninie polimerów oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE stanowił produkt handlowy o nazwie Dowlex XZ89467, a kopolimer etylenu i octanu winylu EVA stanowił produkt handlowy o nazwie Escorene Ultra, oferowany w sprzedaży przez firmę ExxonMobil Chemical. Ostatnią warstwę od strony zewnętrznej wielowarstwowej folii opakowaniowej stanowiła druga warstwa zewnętrzna 1 o grubości 2,8 µm, wykonana z mieszaniny polimerów, w której 60% wag. stanowił heksenowy polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE oraz 40% wag. stanowił kopolimer etylenu i octanu winylu EVA. Ponownie jako heksenowy polietylen liniowy o małej gęstości C8-LLDPE zastosowano produkt handlowy o nazwie Dowlex 2045, natomiast jako kopolimer etylenu i octanu winylu EVA zastosowano tym razem produkt handlowy o nazwie EVA PN2021, oferowany w sprzedaży przez firmę Braskem S.A. Całkowita grubość otrzymanej wielowarstwowej folii opakowaniowej wyniosła 20 µm.

Otrzymaną wielowarstwową folię opakowaniową według niniejszego wynalazku poddano badaniom pod kontem uzyskiwania cech istotnych z punktu widzenia aplikacji do sianokiszonki, a otrzyma-

ne parametry charakterystyczne zestawiono z parametrami folii produkowanych przez czołowych producentów tego rodzaju materiałów, w tym Unterland, Manuli, Aspla, Trioplast, Barbier oraz Raniplast. Uzyskane parametry jakościowe i ilościowe zestawiono w poniższej tabeli 2.

Tabela 2

Właściwości techniczne folii	Produkty czołowych producentów folii do sianokiszonki (grubość 25 µm)	Wielowarstwowa folia opakowaniowa wg niniejszego wynalazku (grubość 20 µm)
Ogólne właściwości mechaniczne	wydłużenie $\geq 400\%$ wytrzymałość na rozciąganie 50 MPa	wydłużenie $\geq 800\%$ wytrzymałość na rozciąganie 60 MPa
Odporność na przebicie	30 N	63 N
Własności barierowe tlenu i pary wodnej	$T_{O_2} > 4000 \text{ cc}/24 \text{ hr.m}^2$ $T_{WV} > 15 \text{ g}/24 \text{ hr.m}^2$	$T_{O_2} \sim 20 \text{ cc}/24 \text{ hr.m}^2$ $T_{WV} \sim 6 \text{ g}/24 \text{ hr.m}^2$
Własności przyczepności	160 - 180 g	> 200 g
Odporność na warunki atmosferyczne	> 1 rok Europa Środkowa	> 3 lata Europa Środkowa
Właściwości optyczne	transm. światła ok. 90% zamglenie ok. 4%	Transm. światła > 93% zamglenie ok. 2 - 3%
Odporność na metale ciężkie	Nie ma dowodów w przypadku innych folii	Obecność warstw PA daje odporność na metale ciężkie
Wykorzystanie frakcji recyklingowej	Ok. 20% wag.	Ok. 20% wag.

W tabeli 2 zebrano właściwości wielowarstwowej folii opakowaniowej według niniejszego wynalazku i porównano z parametrami folii przeznaczonych do sianokiszonki, wytworzonych przez czoł-

wych producentów. Jak widać wielowarstwowa folia opakowaniowa według niniejszego wynalazku charakteryzuje się zdecydowanie lepszymi parametrami mechanicznymi, takimi jak wydłużenie, wytrzymałość na rozciąganie, odporność na przebicie, przyczepność. Co więcej wielowarstwowa folia opakowaniowa według niniejszego wynalazku posiada korzystniejsze, z punktu widzenia wspomnianej aplikacji, właściwości barierowe tlenu i pary wodnej, przez co pozwala uzyskać produkt wolny od pleśni przez zdecydowanie dłuższy czas przetrzymywania w folii. Zastosowana struktura i wyselekcjonowany skład folii według niniejszego wynalazku pozwala uzyskać produkt odporny na warunki atmosferyczne nawet przez okres 3 lat. Co więcej zastosowanie warstw PA nadało folii właściwości odporności na metale ciężkie, co nie było dotychczas rozwiązane w którymkolwiek z produktów rynkowych. Korzystniejsza transmisja światła i mniejsze zamglenie pozwalają na lepszą inspekcję fermentowanego produktu. Wykorzystanie ok. 20% wag. frakcji recyklingowej dobrze wpisuje się w aktualne trendy ochrony środowiska. Ponadto te ulepszone właściwości wielowarstwowej folii opakowaniowej uzyskano dla folii cieńszej od folii dostępnych na rynku (20 μm w porównaniu do 25 μm folii dostępnych w sprzedaży przez czołowych producentów) co pozwala dodatkowo uzyskać zalety ekonomiczne w postaci mniejszej ilości substratów koniecznych do wytworzenia folii, lżejszego produktu o mniejszych rozmiarach, łatwiejszego w magazynowaniu i transporcie.

Przykład 3

Przedstawioną w Przykładzie 2 wielowarstwową folię opakowaniową wytworzono w standardowym procesie współwytłaczania z rozdmuchem, polegającym w ogólności na:

- zmieszaniu składników każdej warstwy zgodnie z założeniami receptury,
- dostarczeniu mieszanki do ekstruderów (dla każdej warstwy jeden ekstruder),
- stopieniu mieszanki w odpowiedniej temperaturze (dla każdego rodzaju polimeru inna wartość temperatury),
- zapewnieniu odpowiedniego ciśnienia w ekstruderach oraz odpowiedniej temperatury dyszy,
- wydmuchu balonu (rękawa) foliowego złożonego z połączonych warstw składowych wielowarstwowej folii opakowaniowej,
- rozdzieleniu rękawa na pojedynczą wielowarstwową folię opakowaniową oraz rozcięcie na właściwe szerokości.

Dziewięciowarstwowa folia przedstawiona w przykładzie 2 wykorzystuje zatem dziewięć ekstruderów, które umożliwiają wytworzenie odpowiedniej każdej warstwy składowej. W celu uzyskania produktu o najwyższej jakości niezwykle istotne jest zapewnienie odpowiednich warunków procesowych, takich jak temperatura ekstruderów oraz ciśnienie końcówek ekstruderów, które przedstawiono w dołączonej tabeli 3.

Tabela 3

Warstwa	Temperatura ekstruderów (°C)	Ciśnienie końcówki ekstruderów (bar)
1	200-225	190-200
2	200-225	190-200
3	180-210	150-180
4	210-260	200-220
5	190-210	190-210
6	210-260	200-220
7	180-210	150-180
8	190-215	180-200
9	190-215	180-200

Stosując tak przedstawiony sposób wytwarzania, przy zachowaniu optymalnych parametrów procesowych wytworzono wielowarstwową folię opakowaniową, przedstawioną w szczegółach

w Przykładzie 2. Wielowarstwowa folia opakowaniowa stanowiła produkt o jednorodnej grubości, pozbawiony uszkodzeń i przede wszystkim o mniejszej grubości i wadze, co pozwoliło zwiększyć długość folii nawiniętej na odpowiednie tuleje.

Spis skrótów stosowanych w opisie:

PCV – polichlorek winylu,
PA6/66 – poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam),
PA6I/6T – poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid),
C8-LLDPE – liniowy polietylen o niskiej gęstości oktenowy,
C6-LLDPE – liniowy polietylen o niskiej gęstości heksenowy,
EVA – poli(etylen-ko-octan winylu),
EVOH – alkohol etylowinyloowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wielowarstwowa folia opakowaniowa, w szczególności do elastycznego opakowywania produktów wilgotnych, składająca się z szeregu warstw ułożonych w stos, przy czym warstwa rdzeniowa (5) stanowi warstwę środkową i jest wykonana z kopolimeru etylen/alkohol winylowy (EVOH), **znamienna tym**, że do warstwy rdzeniowej (5) od strony wewnętrznej przyłączona jest wewnętrzna warstwa barierowa (6) wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie do warstwy barierowej (6) poprzez warstwę adhezyjną (7) z żywicy poliolefinowej, przyłączoną do warstwy barierowej (6), przyłączona jest pierwsza warstwa wewnętrzna (8) z heksenowego polietylenu liniowego o małej gęstości (C6-LLDPE), natomiast od strony zewnętrznej do warstwy środkowej (5) przyłączona jest zewnętrzna warstwa barierowa (4) wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi aromatyczny poliamid poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie do warstwy barierowej (4) poprzez warstwę adhezyjną (3) z żywicy poliolefinowej, przyłączoną do warstwy barierowej (4), przyłączona jest pierwsza warstwa zewnętrzna (2) wykonana z mieszaniny polimerów, w której 90% wag. stanowi oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C8-LLDPE) i 10% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA).
2. Wielowarstwowa folia opakowaniowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że warstwa rdzeniowa (5) posiada grubość wynoszącą 10% grubości całkowitej folii, warstwa barierowa (4, 6) posiada grubość wynoszącą 12% grubości całkowitej folii, pierwsza warstwa wewnętrzna (8) posiada grubość wynoszącą 20% grubości całkowitej folii, pierwsza warstwa zewnętrzna (2) posiada grubość wynoszącą 28% grubości całkowitej folii, warstwa adhezyjna (3, 7) posiada grubość wynoszącą 9% grubości całkowitej folii.
3. Wielowarstwowa folia opakowaniowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że od strony wewnętrznej, do pierwszej warstwy wewnętrznej (8), przyłączona jest druga warstwa wewnętrzna (9) wykonana z oktanowego polietylenu liniowego o małej gęstości (C8-LLDPE), a od strony zewnętrznej, do pierwszej warstwy zewnętrznej (2), przyłączona jest druga warstwa zewnętrzna (1), wykonana z mieszaniny polimerów, w której 60% wag. stanowi heksenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C6-LLDPE) oraz 40% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA).
4. Wielowarstwowa folia opakowaniowa według zastrz. 3, **znamienna tym**, że warstwa rdzeniowa (5), pierwsza warstwa wewnętrzna (8) i druga warstwa wewnętrzna (9) posiada grubość wynoszącą 10% grubości całkowitej folii, warstwa barierowa (4, 6) posiada grubość wynoszącą 12% grubości całkowitej folii, pierwsza warstwa zewnętrzna (2) i druga warstwa zewnętrzna (1) posiada grubość wynoszącą 14% grubości całkowitej folii, warstwa adhezyjna (3, 7) posiada grubość wynoszącą 9% grubości całkowitej folii.
5. Wielowarstwowa folia opakowaniowa według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 4, **znamienna tym**, że całkowita grubość folii wynosi 20 μm .

6. Sposób wytwarzania wielowarstwowej folii opakowaniowej, zdefiniowanej jak w zastrz. 1, **znamienny tym**, że współwytłacza się szereg warstw tak, że do warstwy rdzeniowej (5) z kopolimeru etylen/alkohol winylowy (EVOH), od strony wewnętrznej, przyłączona jest warstwa barierowa (6) wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie poprzez warstwę adhezyjną (7) z 10 żywicy poliolefinowej, pierwsza warstwa wewnętrzna (8) z heksenowego polietylenu liniowego o małej gęstości (C6-LLDPE), natomiast od strony zewnętrznej przyłączone są warstwa barierowa (4) wykonana z mieszaniny polimerów, w której 80% wag. stanowi alifatyczny kopoliamid poli(heksametyleno adypoamid-ko-kaprolaktam) (PA6/66) i 20% wag. stanowi poli(heksametyleno izoftalamid-ko-tereftalamid) (PA6I/6T), następnie poprzez warstwę adhezyjną (3) z żywicy poliolefinowej, pierwsza warstwa zewnętrzna (2) wykonana z mieszaniny polimerów, w której 90% wag. stanowi oktenowy polietylen liniowy o małej gęstości (C8-LLDPE) i 10% wag. stanowi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA).
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że współwytłacza się dodatkowe warstwy tak, że od strony wewnętrznej, do pierwszej warstwy wewnętrznej (8), współwytłaczana jest druga warstwa wewnętrzna (9) wykonana z oktenowego polietylenu liniowego o małej gęstości (C8-LLDPE), a od strony zewnętrznej, do pierwszej warstwy zewnętrznej (2), współwytłaczana jest druga warstwa zewnętrzna (1), wykonana z mieszaniny polimerów, w której 60% wag. stanowi heksenowy polietylen liniowy o małej gęstości

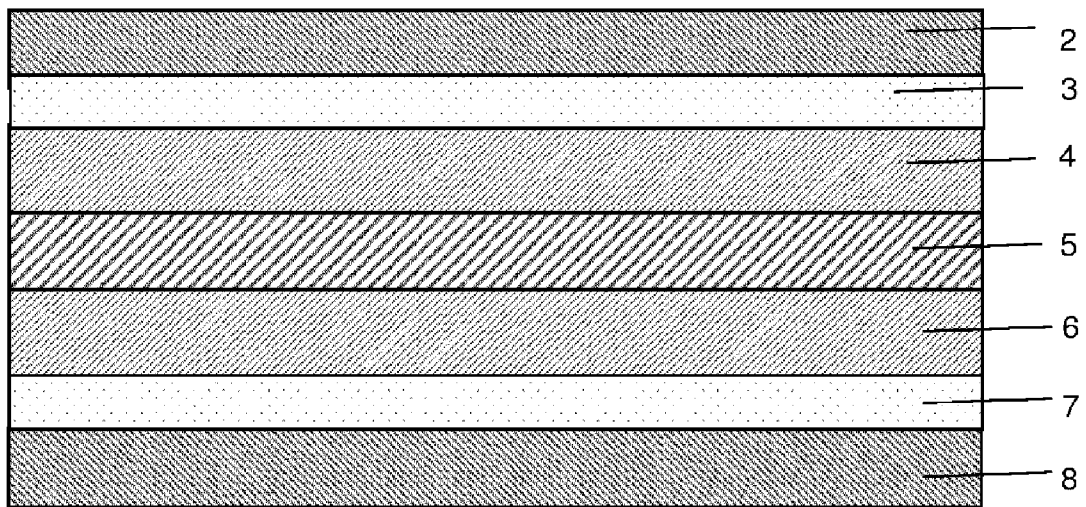
Rysunki

Fig. 1

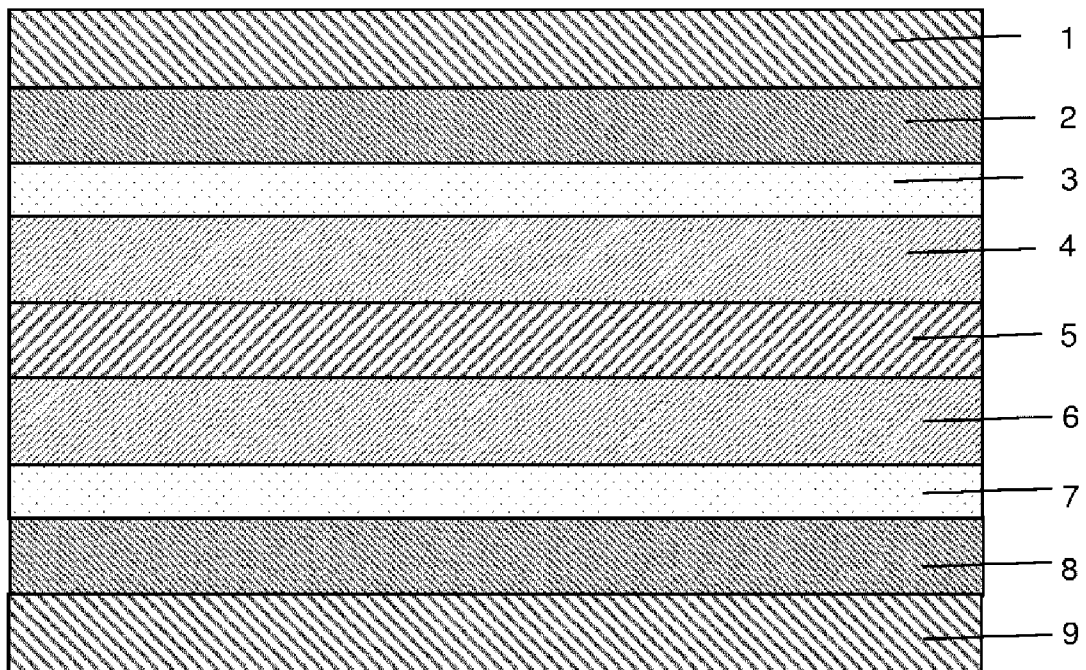


Fig. 2