

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234414**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420870**

(22) Data zgłoszenia: **16.03.2017**

(51) Int.Cl.

B29D 7/01 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania jednowarstwowej folii

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.09.2018 BUP 20/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**DRACO SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PRZEMYSŁAW MACZKA, Pabianice, PL
MICHAŁ RACISZ, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 234414 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jednowarstwowej folii poliolefinowej przeznaczonej przede wszystkim do produkcji zgrzewanych opakowań foliowych z nadrukiem.

Obecnie na rynku dostępne są folie zarówno jedno- jak i wielowarstwowe. Technologia wielowarstwowa daje możliwość uzyskania lepszych właściwości folii, szczególnie wytrzymałościowych. Jednak w wielu branżach powszechnie stosowane są folie wykonane w technologii jednowarstwowej, ponieważ spełniają wymagania rynkowe, a przy tym są korzystne ekonomicznie. Wynika to przede wszystkim z faktu, że koszty zakupu i eksploatacji linii do produkcji folii wielowarstwowej są znacznie wyższe w porównaniu do technologii jednowarstwowej.

Jednowarstwowe folie polietylenowe wykorzystuje się między innymi do produkcji opakowań np. worków, często z nadrukiem o charakterze informacyjnym bądź reklamowym. Opakowania zwłaszcza podczas transportu są narażone na działania sił zewnętrznych, a więc ryzyko uszkodzenia. W związku z tym pożądanymi cechami folii na opakowania są przede wszystkim podatność na procesy zgrzewania oraz zadruku, wytrzymałość mechaniczna, a w przypadku opakowań układanych na sobie również zmniejszony poślizg.

Najczęściej najsłabszym mechanicznie elementem opakowania jest spoina powstająca w wyniku zgrzewania folii. Z opisu patentowego PL198393 znana jest folia wielowarstwowa, w której złożony układ warstw składających się z polimerów o różnych temperaturach mięknięcia umożliwia uzyskanie spoiny o dobrych właściwościach mechanicznych.

Folie poliolefinowe cechują się znikomym powinowactwem do farb drukarskich, zwłaszcza rozpuszczalnikowych. W celu uzyskania trwałej adhezji farby do folii wymagane jest najczęściej odpowiednie przygotowanie powierzchni przeznaczonej do zadruku np. poprzez aktywację. Ze stanu techniki znane są różne metody aktywacji powierzchni folii, takie jak koronowa, plazmowa, płomieniowa, radiacyjna czy chemiczna [Song J., i inni, Appl. Surf. Sci., 2007, 253, 9489–9499, Żankiewicz M., Polimery, 2005, 50 (5), 365, CN 104674168, GB1345748, PL 210951, PL 206433]. Natomiast z opisu patentowego JPS57159824 znany jest sposób przygotowania powierzchni do malowania przez naświetlanie jej światłem o odpowiedniej długości fali np. przy użyciu lampy rtęciowej.

Wdrożenie tych metod wiąże się zwykle z dużymi kosztami inwestycyjnymi związanymi z zakupem odpowiedniego oprzyrządowania oraz dostosowaniem hali. Wymagają one również dużych nakładów energetycznych w trakcie eksploatacji. Z kolei przy aktywacji chemicznej stosuje się agresywne substancje, które następnie trzeba usunąć z powierzchni folii. Natomiast proces naświetlania powierzchni jest czasochłonny.

Alternatywnym sposobem przygotowania powierzchni folii do druku jest naniesienie powłoki cechującej się powinowactwem zarówno do farby jak i folii. Z opisu patentowego US2004197572 znany jest materiał zawierający polimery uretanowe i akrylowe oraz środki sieciujące przeznaczony do powlekania między innymi folii poliolefinowych bez uprzedniego stosowania primerów. Ze stanu techniki znane są również inne materiały powłokowe najczęściej z udziałem polimerów akrylowych i/lub styrenowych [US2002146559, US5776604, JP2004307713]. W porównaniu do procesu wytłaczania następuje wydłużenie cyklu produkcji ze względu na czas nanoszenia powłoki oraz przede wszystkim czas jej suszenia.

Ze stanu techniki znane są folie wielowarstwowe, w których przynajmniej jedna warstwa przeznaczona jest do zadruku, często z udziałem sieciowanych polisiloksanów, natomiast pozostałe warstwy dostosowane są do funkcji folii [WO0240269, US2009252902, MX9605609, WO9618497]. Folie te wytwarzane są w technologii współwytłaczania na liniach o względnie wysokim koszcie eksploatacji. Z opisu patentowego JPH02175248 znany jest wielowarstwowy materiał do laminowania, w którym zadruk umożliwia specjalna powierzchnia zawierająca trójwymiarowe chropowatości. Uzyskanie gładkiego nadruku wiąże się z koniecznością użycia o odpowiedniej grubości warstwy farby.

Z opisu patentowego GB2210375 znana jest folia przeznaczona na opakowania lub plakaty w skład, której wchodzi 35–92% polimerów olefinowych takich jak homopolimery i kopolimery etylenu, propylenu, butenu lub inne polimery węglowodorowe takie jak polistyren oraz 8–65% mieszaniny zawierającej węglan wapnia oraz wodorotlenek lub węglan magnezu. Wraz ze zwiększającą się ilością składników mineralnych zmniejsza się podatność folii na zgrzewanie oraz właściwości mechaniczne.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie przy użyciu typowej linii do wytłaczania z rozdmuchem taniej, podatnej na procesy zgrzewania i zadruku, jednowarstwowej folii poliolefinowej z powierzchnią modyfikowaną w procesie selektywnej aktywacji indukowanej na głowicy wytłaczarki, przeznaczonej przede wszystkim do produkcji zgrzewanych opakowań foliowych z nadrukiem.

W sposobie według wynalazku wyeliminowana jest konieczność prowadzenia procesów powlekania bądź aktywacji z użyciem dodatkowego oprzyrządowania oraz problem nadmiernego sklejanie powierzchni rękawa foliowego często występujący w foliach z dodatkami zwiększającymi adhezję.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania przy użyciu typowej linii do wytłaczania z rozdmuchem taniej, łatwogrzewalnej, jednowarstwowej folii poliolefinowej z aktywowaną powierzchnią, podatną na procesy zadruku i o wydłużonym czasie przydatności do zadruku.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest otrzymanie w jednoetapowym procesie wytłaczania z rozdmuchem jednowarstwowych folii poliolefinowych z powierzchnią modyfikowaną w procesie selektywnej aktywacji indukowanej na głowicy wytłaczarki, zawierających homopolimery etylenu i/lub kopolimery etylenu z jednym bądź dwoma monomerami z grupy olefin C_2-C_8 i/lub z octanem winylu oraz mieszaninę tlenku żelaza (III) z kwasem dwukarboksylowym o długości łańcucha alkilowego C_{6-10} oraz nanonapełniacz mineralny, którego powierzchnia modyfikowana jest emulsją składającą się z mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha alkilowego C_{6-18} i roztworu nadtlenu [1,3-fenylenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu], charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi, niską ceną, podatnością na procesy zgrzewania i zadruku oraz wydłużonym czasem przydatności do zadruku.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że na linii do wytłaczania folii jednowarstwowej, składającej się z wytłaczarki jednoślismakowej z głowicą rozdmuchową i dwóch dozowników grawimetrycznych, przy czym profil temperaturowy wytłaczarki jest rosnący z temperaturami w zakresie od 130–200°C, natomiast temperatura na głowicy jest nie mniejsza niż 240°C, a czas przebywania materiału pomiędzy głowicą a pierwszym pierścieniem chłodzącym jest nie mniejszy niż 10 sekund, wprowadza się:

- do pierwszego dozownika 89–97,6 części wagowych homopolimeru etylenu LDPE
- do drugiego dozownika mieszaninę:
 - 1–2 części wagowych kopolimeru etylenu z octanem winylu EVA, o wskaźniku szybkości płynięcia nie mniejszym niż 18 g/10 minut,
 - 1–4 części wagowych kopolimeru etylenu z butenem LLDPE, o twardości Shore'a A od 52 do 55°Sh oraz wskaźniku szybkości płynięcia od 1 do 5 g/10 minut,
 - 0,3–4 części wagowych nanonapełniacza mineralnego modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 1–2:1, składającą się z mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha alkilowego C_{6-18} z temperaturami topnienia nieprzekraczającymi 35°C i roztworu nadtlenu [1,3-fenylenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 60°C, przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 2–4:1, a proporcje wagowe nadtlenu [1,3-fenylenobis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] do rozpuszczalnika organicznego wynoszą 1:2–2,5,
 - 0,1–1 części wagowych mieszaniny tlenku żelaza (III) o średniej wielkości cząstek nie przekraczającej 10 μm z kwasem dwukarboksylowym o długości łańcucha alkilowego C_{6-10} w proporcji wagowej 1:2–4,

sporządzoną w następujący sposób: do mieszalnika periodycznego zaopatrzonego w mieszadło obrotowe wprowadza się nanonapełniacz mineralny i emulsję o temperaturze od 37 do 47°C, a po co najmniej 10 minutach mieszania wprowadza się kopolimer etylenu z octanem winylu, kopolimer etylenu z butenem i kontynuuje się proces mieszania przez co najmniej 15 minut, następnie wprowadza się mieszaninę tlenku żelaza (III) z kwasem dwukarboksylowym i całość miesza się przez co najmniej 15 minut,

po czym prowadzi się proces wytłaczania folii z rozdmuchem przy użyciu gazu obojętnego. Korzystnie jest, jeżeli nanonapełniaczem mineralnym jest montmorylonit.

Korzystnie jest, jeżeli temperatura emulsji wynosi od 40 do 45°C.

Korzystnie jest, jeżeli w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się aceton.

Korzystnie jest, jeżeli całkowita grubość folii jest nie mniejsza niż 20 μm .

Sposób według wynalazku umożliwia przeprowadzenie na typowej linii do wytłaczania z rozdmuchem selektywnego procesu aktywacji powierzchni folii indukowanego na głowicy wytłaczarki bez konieczności stosowania dodatkowego oprzyrządowania. Folia wytworzona sposobem według wynalazku cechuje się przedłużonym czasem trwania aktywacji oraz zwiększoną podatnością na procesy zadruku i zgrzewania, a także dobrymi parametrami wytrzymałościowymi.

Przykłady

Wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość zgrzewu oznacza się według norm PN-EN ISO 527:1998, arkusz 1 i 3. Możliwość zadruku sprawdzano przy użyciu testera zadruku IGT F1. Do badań zastosowano modelową farbę drukową Black Raster Bond Top (BRBT).

Przykład 1

Do wytłaczarki jednoślimakowej o średnicy ślimaka 20 mm wyposażonej w dwa dozowniki grawimetryczne i głowicę rozdmuchową wprowadza się:

- do pierwszego dozownika 97,6 części wagowych LDPE, Lupolen 2426 F
- do drugiego dozownika mieszaninę:
 - 1 część wagową EVA, Flexaren 18020 (wskaźnik szybkości płynięcia 20 g/10 minut),
 - 1 część wagową LLDPE, Engage 7467 (twardość Shore'a A 52, wskaźnik szybkości płynięcia 1,2 g/10 minut,
 - 0,3 części wagowe montmorylonitu Cloisite 15A modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 2:1, składającą się z oleju kokosowego, produkcji KTC oraz nadtlenu [1,3-fenylenebis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butyl] Luperox FreeO roztworzonego w acetonie produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 4:1, a proporcje wagowe nadtlenu do acetonu wynoszą 1:2,
 - 0,1 część wagową mieszaniny tlenku żelaza (III) produkcji Sigma Aldrich oraz kwasu sebacynowego produkcji Merck KGaA w proporcji wagowej 1:2,

sporządzoną w następujący sposób: do mieszalnika periodycznego zaopatrzonego w mieszadło obrotowe wprowadza się montmorylonit i emulsję o temperaturze 37°C, a po 10 minutach mieszania wprowadza się kopolimer etylenu z octanem winylu, kopolimer etylenu z butenem i kontynuuje się proces mieszania przez 15 minut, po czym wprowadza się mieszaninę tlenku żelaza (III) z kwasem sebacynowym i całość miesza się przez 15 minut.

Proces wytłaczania prowadzi się z wydajnością 3 kg/godzinę, natomiast rozdmuch prowadzi się przy użyciu azotu. Profil temperaturowy wytłaczarki jest rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy są w zakresie 130–200°C, przy czym temperatura głowicy wynosi 240°C. Czas przebywania materiału pomiędzy głowicą a pierwszym pierścieniem chłodzącym wynosi 20 sekund. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym wynosi 15 N, a wytrzymałość zgrzewu uzyskanego w temperaturze 105°C przy czasie 0,25 sekund wynosi 8,5 N. Folia jest podatna na zadruk, brak widocznych niedoskonałości zadruku.

Przykład 2

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1, przy czym temperatura emulsji wynosi 47°C, a proces wytłaczania prowadzi się z wydajnością 3,5 kg/godzinę, natomiast rozdmuch prowadzi się przy użyciu azotu. Profil temperaturowy wytłaczarki jest rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy są w zakresie 130–200°C, przy czym temperatura głowicy wynosi 250°C. Czas przebywania materiału pomiędzy głowicą a pierwszym pierścieniem chłodzącym jest 15 sekund. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym wynosi 14 N, a wytrzymałość zgrzewu uzyskanego w temperaturze 105°C przy czasie 0,5 sekundy wynosi 9,9 N. Folia jest podatna na zadruk, brak widocznych niedoskonałości zadruku.

Przykład 3 – porównawczy

Folia jak w przykładzie 1, z tym, że temperatura emulsji wynosi 33°C.

Powierzchnia folii jest zaktywowana nierównomiernie. Po zadruku obserwuje się miejsca odchodzenia farby z powierzchni folii.

Przykład 4 – porównawczy

Folia jak w przykładzie 1, z tym, że profil temperaturowy wytłaczarki jest rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy są w zakresie 150–220°C a temperatura głowicy wynosi 220°C.

Obserwuje się problemy w procesie wytłaczania, nierównomierne ciśnienie na głowicy i trudności z utrzymaniem kształtu balona. Wytrzymałość zgrzewu uzyskanego w temperaturze 105°C przy czasie 0,25 sekund ulega obniżeniu i wynosi 7,4 N.

Przykład 5 – porównawczy

Folia jak w przykładzie 2, z tym, że rozdmuch prowadzi się przy użyciu powietrza. Rękaw foliowy ulega sklejeniu. Rozdzielenie warstw rękawa jest trudne, co uniemożliwia zastosowanie folii do produkcji woreczków.

Przykład 6 – porównawczy

Folia jak w przykładzie 1, z tym, że czas przebywania materiału pomiędzy głowicą, a pierwszym pierścieniem chłodzącym wynosił 5 sekund.

Powierzchnia folii jest niewystarczająco zaktywowana. W porównaniu do widma ATR FT-IR folii według wynalazku na widmie otrzymanej folii obserwuje się zmniejszenie intensywności pasma przy liczbie falowej 1660 cm⁻¹, charakterystycznego dla grupy karbonylowej C=O. Obserwuje się wyraźne niedoskonałości zadruku, farba spływa z powierzchni folii.

Przykład 7 – porównawczy

Folia jak w przykładzie 1, z tym, że podczas przygotowywania mieszaniny w mieszalniku periodycznym zamieniono kolejność dodawania składników, to znaczy mieszaninę tlenku żelaza (III) z kwasem sebacynowym wprowadzono jako pierwszy składnik.

Nie uzyskano homogenicznej mieszaniny. Na folii obserwuje się przebarwienia. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii w kierunku maszynowym ulega obniżeniu o 15%.

Przykład 8 – porównawczy

Folia jak w przykładzie 2, z tym, że podczas przygotowywania mieszaniny w mieszalniku periodycznym skrócono o połowę czasy mieszania.

Nie uzyskano homogenicznej mieszaniny. Na folii obserwuje się przebarwienia. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej folii ulega obniżeniu o 12%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania jednowarstwowej folii **znamienny tym**, że na linii do wytłaczania folii jednowarstwowej, składającej się z wytłaczarki jednoślismakowej z głowicą rozdmuchową i dwóch dozowników grawimetrycznych, przy czym profil temperaturowy wytłaczarki jest rosnący z temperaturami w zakresie od 130–200°C, natomiast temperatura na głowicy jest nie mniejsza niż 240°C, a czas przebywania materiału pomiędzy głowicą a pierwszym pierścieniem chłodzącym jest nie mniejszy niż 10 sekund, wprowadza się:
 - do pierwszego dozownika 89–97,6 części wagowych homopolimeru etylenu LDPE
 - do drugiego dozownika mieszaninę:
 - 1–2 części wagowych kopolimeru etylenu z octanem winylu EVA, o wskaźniku szybkości płynięcia nie mniejszym niż 18 g/10 minut,
 - 1–4 części wagowych kopolimeru etylenu z butenem LLDPE, o twardości Shore'a A od 52 do 55°Sh oraz wskaźniku szybkości płynięcia od 1 do 5 g/10 minut,
 - 0,3–4 części wagowych nanonapełniacza mineralnego modyfikowanego emulsją w proporcji wagowej 1–2:1, składającą się z mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha alkilowego C₆₋₁₈ z temperaturami topnienia nieprzekraczającymi 35°C i roztworu nadtlenu [1,3-fenylenebis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 60°C, przy czym proporcje wagowe składników emulsji wynoszą odpowiednio 2–4:1, a proporcje wagowe nadtlenu [1,3-fenylenebis(1-metyloetylideno)]bis[tert-butylu] do rozpuszczalnika organicznego wynoszą 1:2–2,5,
 - 0,1–1 części wagowych mieszaniny tlenku żelaza (III) o średniej wielkości cząstek nie przekraczającej 10 µm z kwasem dwukarboksylowym o długości łańcucha alkilowego C₆₋₁₀ w proporcji wagowej 1:2–4,sporządzoną w następujący sposób: do mieszalnika periodycznego zaopatrzonego w mieszadło obrotowe wprowadza się nanonapełniacz mineralny i emulsję o temperaturze od 37 do 47°C, a po co najmniej 10 minutach mieszania wprowadza się kopolimer etylenu z octanem winylu, kopolimer etylenu z butenem i kontynuuje się proces mieszania przez co najmniej

15 minut, następnie wprowadza się mieszaninę tlenku żelaza (III) z kwasem dwukarboksylowym i całość miesza się przez co najmniej 15 minut, po czym prowadzi się proces wytłaczania folii z rozdmuchem przy użyciu gazu obojętnego.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nanonapełniaczem mineralnym jest montmorillonit.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że temperatura emulsji wynosi od 40 do 45°C.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się aceton.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że całkowita grubość folii jest nie mniejsza niż 20 μm .