

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS OCHRONNY**  
**WZORU UŻYTKOWEGO** (19) **PL** (11) **71797**

(21) Numer zgłoszenia: **125263**

(22) Data zgłoszenia: **24.06.2016**

(13) **Y1**

(51) Int.Cl.  
**B65D 35/08 (2006.01)**  
**B32B 27/32 (2006.01)**  
**B32B 27/18 (2006.01)**  
**B29K 505/14 (2006.01)**  
**B65D 65/40 (2006.01)**

(54)

**Tuba opakowania do przechowywania preparatów kosmetycznych lub  
parafarmaceutycznych wykonana z laminatu siedmiowarstwowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**03.01.2018 BUP 01/18**

(45) O udzieleniu prawa ochronnego ogłoszono:

**08.02.2021 WUP 03/21**

(73) Uprawniony z prawa ochronnego:

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

(72) Twórca(y) wzoru użytkowego:

**MICHAŁ KISIELIŃSKI, Warszawa, PL**

**PL 71797 Y1**

## Opis wzoru

Przedmiotem wzoru użytkowego jest tuba opakowaniowa do przechowywania preparatów kosmetycznych lub parafarmaceutycznych, wykonana z laminatu siedmiowarstwowego na bazie polimeru termoplastycznego o właściwościach przeciwbakteryjnych w połączeniu z barierowymi, w szczególności szczelna dla gazów i cieczy.

Opakowania czy pojemniki składające się z tworzywa sztucznego, zwłaszcza tuby do takich substancji jak pasty, emulsje, ciecze, kremy, żele i maści, stosowane zwłaszcza w branży kosmetycznej lub parafarmaceutycznej 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 tuby 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 tuby obejmujący etapy formowania tuby z materiału arkuszowego, 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. Dodatek jonów srebra stosowany jest powszechnie do wytwarzania powłok o działaniu antibakteryjnym.

Z dokumentu JP10146924 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 większą różnorodność opakowań, zwłaszcza tych, które zapewniają ochronę bakteriostatyczną w połączeniu z barierą zapewniającą szczelność dla gazów i dla cieczy wobec umieszczonych wewnątrz preparatów kosmetycznych lub parafarmaceutycznych.

Celem niniejszego wzoru było stworzenie opakowania w kształcie tuby, która zapewniałaby właściwości antibakteryjne przy jednoczesnym zapewnieniu właściwości barierowych na całej powierzchni tuby do zastosowania w branży kosmetycznej lub parafarmaceutycznej. Korpus tuby opakowaniowej ma strukturę siedmiowarstwową, przy czym jedna z warstw posiada właściwości bakteriostatyczne oraz co najmniej jedna warstwa ma właściwości barierowe. Do tej pory nie były znane tego typu tuby wykonane z siedmiowarstwowego laminatu łączące w sobie właściwości antibakteryjne z barierowymi stosowane w przemyśle kosmetycznym i parafarmaceutycznym.

Dzięki zastosowaniu siedmiowarstwowego laminatu o właściwościach barierowo-bakteriostatycznych możliwe jest uzyskanie tuby, która ma za zadanie hamowanie procesu namnażania bakterii wewnątrz umieszczonego w niej preparatu jak również zapobieganie wydostawaniu się (ulatniania) 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.

Tuba według wzoru może występować w dowolnym rozmiarze.

Istotą wzoru użytkowego jest tuba opakowaniowa do przechowywania preparatów kosmetycznych lub parafarmaceutycznych składająca się z podłużnego korpusu zaopatrzonego w gwintowaną główkę oraz nakrętkę, przy czym korpus wykonany jest z laminatu siedmiowarstwowego, którego warstwa wewnętrzna A wykonana z polietylenu ma grubość od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , środkowa warstwa wewnętrzna B wykonana z polietylenu ma grubość od 60 do 150  $\mu\text{m}$ , kolejną warstwę stanowi pierwsza warstwa wiążąca C o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ , następną warstwą środkową D o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , na niej umieszczona jest druga warstwa wiążąca E o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ , następnie środkową warstwę zewnętrzną F stanowi warstwa wykonana z polietylenu o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$  oraz warstwę zewnętrzną G stanowi również warstwa wykonana z polietylenu o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , przy czym całkowita grubość laminatu siedmiowarstwowego wynosi od 300 do 400  $\mu\text{m}$ , charakteryzująca tym, że warstwę środkową D stanowi warstwa barierowa wykonana z polimerów wybranych z grupy: EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery cykloolefin (COC), tlenki krzemowe (SiOx),

aluminium lub ich mieszanin, a warstwa wewnętrzna A zawiera rozproszone jony srebra w ilości od 25 do 500 ppm.

W przykładzie wykonania korpus tuby o dowolnie dobranej długości za pomocą kołnierza jest łączony z uniwersalną gwintowaną główką. Tuba po napełnieniu produktem jest zgrzewana w dolnej, przeciwległej względem główki części. Powierzchnia zewnętrzna tuby jest powleczona dodatkową warstwą z tworzywa polimerowego, co umożliwia pełne jej wykorzystanie przy nakładaniu nadruku.

Tuba według wzoru może być zaopatrzona w główkę o właściwościach barierowych lub niebarierowych.

Materiałami termoplastycznymi właściwymi do formowania warstw termoplastycznych laminatu, a w konsekwencji tub opakowaniowych 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 wzór 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 pojemnika 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 współwytłaczanie w procesie koekstruzji.

Szczególnie korzystne jest, kiedy co najmniej warstwa termoplastyczna tuby jest domieszkowana 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 zapewnia redukcję bakterii z powierzchni tuby opakowaniowej.

Szczególnie korzystne jest, kiedy warstwy termoplastyczne tuby 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.

Tuby siedmiowarstwowe 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.

Dokonano oceny aktywności antybakteryjnej tub opakowaniowych 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 tuby opakowaniowej, której warstwę wewnętrzną A stanowiła warstwa zawierająca 1% jonów srebra, oraz fragmenty tuby, której warstwę wewnętrzną A stanowiła warstwa zawierająca 2% jonów srebra.

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 2% wynosił 1,4, co odpowiada 96,48% redukcji liczby bakterii.

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

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

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

Dokonano oceny wpływu dodatku funkcyjnego na właściwości mechaniczne materiału – testy wytrzymałości na zerwanie, testy zmęczeniowe.

Badaniu poddano tuby opakowaniowe 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 opakowaniowych oraz folii pocięte w elementy o wymiarach  $15 \times 650$  mm z dokładnością do  $\pm 0,1$  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 niezawierający żadnych dodatków. Wszystkie przeprowadzone badania nie wykazały wpływu jonów srebra na badane właściwości laminatów oraz tub opakowaniowych.

Ponadto, badano migrację ogólną z tub opakowaniowych, 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 opakowaniowa bez dodatku srebra  $1,17 \pm 0,01$  [mg/dm<sup>2</sup>].

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

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

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

Tuba opakowaniowa 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.

Migrację specyficzną srebra z tub opakowaniowych 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 ( $\text{Ag}^+$ ) uzyskując wynik  $19,71 \pm 0,05$  [mg/kg] oraz opakowanie z 2% dodatkiem przedmieszki zawierające 125 ppm jonów srebra ( $\text{Ag}^+$ ) uzyskując wynik  $21,15 \pm 0,08$  [mg/kg].

Istotne jest, aby tuba opakowaniowa była chemicznie obojętna, niezależnie od miejsca, w którym produkt będzie ekspozycyjny i używany. Konsument oczekuje, że produkt pozostanie w niezmiennym składzie. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji WE nr 10/2011: „w odniesieniu do substancji, dla których w załączniku jeden nie określono limitów migracji specyficznej lub innych ograniczeń, stosuje się ogólny limit migracji specyficznej wynoszący 60 mg/kg”. W związku 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.

Tuba według wzoru została bliżej przedstawiona w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia tubę opakowaniową, fig. 2 przedstawia strukturę wstęgi laminatu siedmiowarstwowego zwiniętego w rulon, z którego wykonany jest korpus tuby opakowaniowej.

#### Przykład 1

Korpus tuby opakowaniowej 1 jest wytworzony z wstęgi zadrukowanego na płasko siedmiowarstwowego laminatu o grubości od 300 do 400  $\mu\text{m}$ , przy czym struktura laminatu składa się z siedmiu warstw: warstwa wewnętrzna A o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ : polietylen z rozproszonymi jonami srebra w ilości 25 do 500 ppm – środkowa wewnętrzna warstwa B polimerowa np. polietylenowa o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$  – pierwsza warstwa wiążąca C o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$  – warstwa środkowa (np. aluminium, EVOH) D stanowiąca warstwę barierową o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , druga warstwa wiążąca E o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$  – środkowa zewnętrzna warstwa F np. polietylenowa o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$  – warstwa zewnętrzna polimerowa G, np. polietylenowa o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ .

Warstwa zawierająca rozproszone jony srebra jest warstwą wewnętrzną A i znajduje się w bezpośrednim kontakcie z zawartością tuby opakowaniowej.

Wstęga zadrukowanego siedmiowarstwowego laminatu (ukazana na fig. 2) formowana jest w rulon o pożądanej średnicy zgrzany we wzdluznym spojeniu zakładkowym, stanowiącym nałożone na siebie obszary krawędziowe warstw laminatu siedmiowarstwowego. Rulon następnie jest powlekany powłoką polimerową i ucinany do zadanej długości. Do powstałej rurki dogrzewana jest główka 2, której struktura również może składać się z kilku warstw (polietylen – warstwa wiążąca – bariera (np. aluminium, EVOH), warstwa wiążąca – polietylen), zaś zewnętrzna powierzchnia może być gwintowana.

#### Przykład 2

Proces formowania tuby opakowaniowej może odbywać się w ten sposób, że wstęgę siedmiowarstwową tworzywa termoplastycznego formuje się na kształt rury poprzez zgrzanie krawędzi warstw. Wstęga siedmiowarstwową z tworzywa termoplastycznego stanowi laminat połączonych ze sobą warstw tworzywa sztucznego, w tym warstwy zewnętrznej polimerowej, polimerowej warstwy wewnętrznej zawierającej jony srebrne oraz środkowej warstwy barierowej z materiału o właściwościach izolacyjnych, np. aluminium, EVOH, ewentualnie również warstw wiążących. Tak utworzoną rurę powleka się powłoką polimerową np. PE i następnie tnije się na odcinki dowolnej długości. Przy czym powłoka może mieć postać jednej lub kilku warstw, w zależności od pożądanej elastyczności korpusu tuby 1. Celem powlekania korpusu tuby 1 po jego zewnętrznej stronie powłoką jest nadanie mu gładkiej, gotowej do nadruku powierzchni oraz formowanie jego ostatecznego kształtu.

Wcześniej przygotowany korpus tuby opakowaniowej 1 nasuwa się na trzpień, którego wolny koniec posiada kształt wewnętrznej części główki tuby 2, przy czym długość korpusu musi być nieznacznie większa od długości trzpienia.

W następnym etapie trzpień wraz z korpusem zostaje wciśnięty w matrycę, do której wprowadzony jest wcześniej przygotowany kęs tworzywa uzyskanego w procesie koekstruzji. Matryca posiada kształt odwzorowujący zewnętrzną postać główki tuby, a także stempel formujący otwór wylotowy główki. Proces ten umożliwia formowanie główki o dowolnym kształcie i grubości. Otrzymana zaś główka tuby posiada typowe zwężenie o średnicy mniejszej od średnicy korpusu, i/lub uformowaną część kołnierkową, która łączy to zwężenie z korpusem tuby 1.

### Zastrzeżenie ochronne

1. Tuba opakowaniowa do przechowywania preparatów kosmetycznych lub parafarmaceutycznych składająca się z podłużnego korpusu zaopatrzonego w gwintowaną główkę oraz nakrętkę, przy czym korpus wykonany jest z laminatu siedmiowarstwowego, którego warstwa wewnętrzna (A) wykonana z polietylenu ma grubość od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , środkowa warstwa wewnętrzna (B) wykonana z polietylenu ma grubość od 60 do 150  $\mu\text{m}$ , kolejną warstwę stanowi pierwsza warstwa wiążąca (C) o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ , następną warstwę stanowi środkowa (D) o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , na niej umieszczona jest druga warstwa wiążąca (E) o grubości od 10 do 15  $\mu\text{m}$ , następnie środkową warstwę zewnętrzną (F) stanowi warstwa wykonana z polietylenu o grubości od 60 do 150  $\mu\text{m}$  oraz warstwę zewnętrzną (G) stanowi również warstwa wykonana z polietylenu o grubości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , przy czym całkowita grubość laminatu siedmiowarstwowego wynosi od 300 do 400  $\mu\text{m}$ , **znamienna tym**, że warstwę środkową (D) stanowi warstwa barierowa wykonana z polimerów wybranych z grupy: EVOH, poliester, poliamid (PA), kopolimery cykloolefin (COC), tlenki krzemowe (SiOx), aluminium lub ich mieszanin, a warstwa wewnętrzna A zawiera rozproszone jony srebra w ilości od 25 do 500 ppm.

### Rysunki

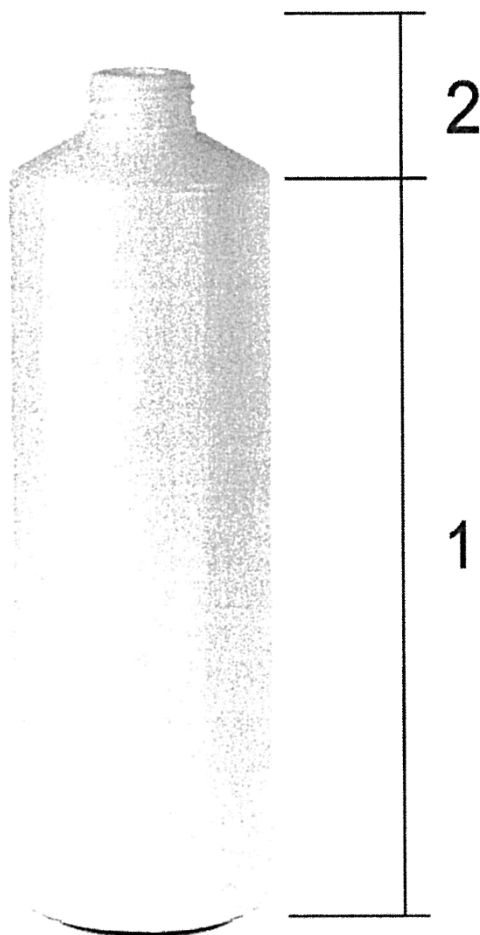


Fig. 1

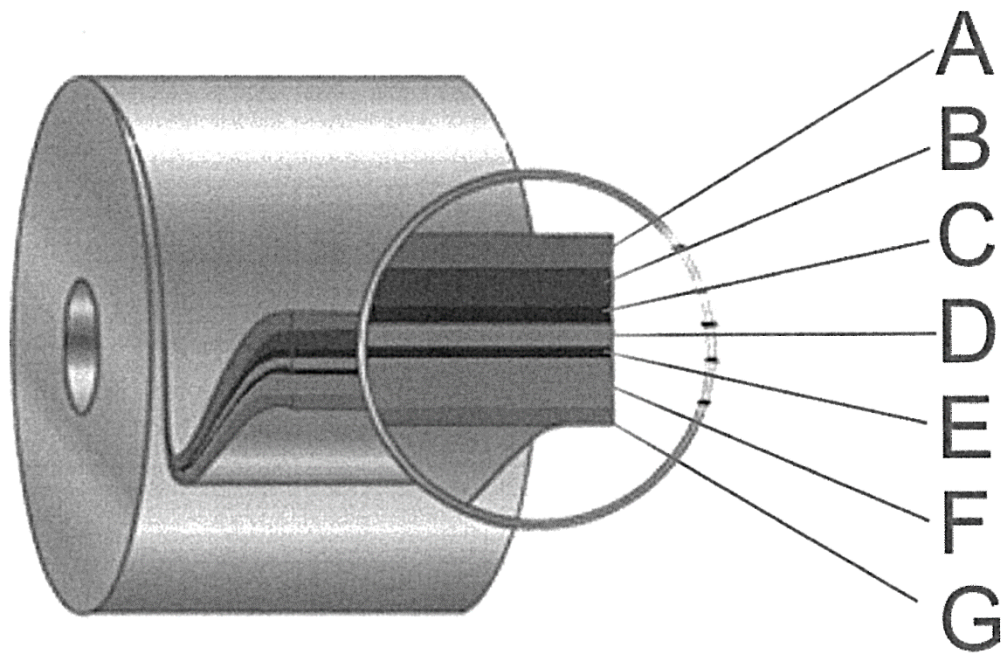


Fig.2