

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242234 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437011**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.22 BUP 34/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.30 WUP 05/2023**

(51) MKP:

C09D 103/02 (2006.01)

C09D 191/06 (2006.01)

C09D 7/63 (2018.01)

D21H 17/28 (2006.01)

D21H 17/60 (2006.01)

D21H 17/06 (2006.01)

D21H 19/18 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 27/10 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

WALKOWSKI MAREK P.P.H.U. "MARCO"
IMPORT-EXPORT, Turek, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAREK WALKOWSKI, Turek, PL
MAGDALENA ZDANOWICZ,
Strzelce Krajeńskie, PL
ŁUKASZ ŁOPUSIEWICZ, Stargard, PL
ARTUR BARTKOWIAK, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

Marcin Ożóg, Kraków, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania biodegradowalnej formułacji powłokotwórczej na bazie skrobi
oraz materiał pakowy z powłoką biodegradowalną**

PL 242234 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnej formułacji powłokotwórczej na bazie skrobi o zwiększonej tłuszczoszczelności oraz materiał pakowy z powłoką biodegradowalną o zwiększonej tłuszczoszczelności.

Skrobia jest biodegradowalnym polisacharydem, pochodzenia naturalnego wykorzystywanym m.in.: w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, papierniczym i tekstylnym. Stosowana jest jako składnik żywności, zagęstnik, środek chłonący wilgoć, lepiszcze i wypełniacz. W papiernictwie wykorzystywana jest jako tzw. sizing agent (ang.), czyli środek do powlekania papieru nadający mu m.in. gładkość i odpowiednią teksturę. Skrobia składa się z dwóch frakcji polisacharydowych: zwiniętej w postaci helisy amylozy oraz rozgałęzionej amylopektyny. W przypadku roślin wyższych skrobia w największych ilościach znajduje się w organach odpowiedzialnych za magazynowanie substancji zapasowych, tj. w nasionach, korzeniach i bulwach. Skrobia stanowi ok. 80% suchej masy tkanki wewnętrznej nasion zbóż, bulw ziemniaków czy korzeni tapioki. W liściach wielu roślin niektóre produkty przyswajania ditlenku węgla w procesie fotosyntezy w ciągu dnia konwertowane są do skrobi, która następnie rozpada się w warunkach nocnych, gdy niemożliwe jest zajście procesu fotosyntezy, dostarczając węgiel dla utrzymania procesów metabolicznych i wzrostu roślin. Właściwości fizykochemiczne skrobi zależą m.in. od udziałów amylozy i amylopektyny. Niemodyfikowany polisacharyd jest nierozpuszczalny w zimnej wodzie i w większości rozpuszczalników organicznych. Granule skrobi w wodzie w podwyższonej temperaturze pęcznieją tworząc kleik. Woda działa na skrobię jak plastyfikator, dzięki czemu rozklejona skrobia wykazuje właściwości powłokotwórcze. Film z rozklejonej skrobi jednak jest kruchy, dlatego wprowadza się małowcząsteczkowe związki polarne takie jak: poliole, amidy i aminy (glicerol, ksylitol, glikol etylenowy, mocznik, formamid, etyloamina) jako plastyfikatory nadające materiałom elastyczność. Zarówno skrobia jak i najczęściej stosowane plastyfikatory zawierają grupy hydroksylowe, nadające skrobi hydrofilowość. Aby zwiększyć barierowość materiałów skrobiowych wobec wody stosuje się wprowadzanie napełniaczy, np. glinokrzemianów, talku, sieciowanie chemiczne, np. kwasem cytrynowym, czy modyfikację chemiczną np. kopolimeryzację szczepioną, substytucję grup hydroksylowych np. poprzez estryfikację pochodnymi kwasów tłuszczowych, otrzymanie blend polimerowych poprzez wymieszanie skrobi z innymi polimerami, np. poli(alkoholem winylowym), karboksymetylocelulozą oraz dodatek substancji o charakterze hydrofobowym, np. wosków, olejów, kwasów tłuszczowych, olejków eterycznych. Zwiększenie właściwości barierowych materiałów skrobiowych może się odbywać na drodze zarówno chemicznej (sieciowanie kowalencyjne, kopolimeryzacja szczepiona, reakcje podstawienia, np. estryfikacja, eteryfikacja) jak i fizycznej (sieciowanie jonowe, dodatek napełniaczy, otrzymywanie blend, dodatek substancji o charakterze hydrofobowym).

Pod kątem zastosowania materiałów skrobiowych do celów spożywczych preferowanymi środkami plastyfikującymi są poliole oraz cukry lub ich mieszaniny: glicerol, ksylitol, sorbitol, glukoza, fruktoza, sacharoza, cukier inwertowany.

Środkami hydrofobizującymi stosowanymi do modyfikacji fizycznej mogą być woski naturalne takie jak: Carnauba, Candelilla, pszczeli, ryżowy, olej jojoba, lanolina.

Woski naturalne spełniają w powłoce skrobiowej rolę środków hydrofobizujących, pozwalających na uzyskanie równomiernej, gładkiej powierzchni poprzez wprowadzenie do formułacji np. długich alkilowych łańcuchów kwasów tłuszczowych o charakterze hydrofobowym. Stosowane w tym celu mogą być woski naturalne takie jak: Carnauba, Candelilla, pszczeli, ryżowy, olej jojoba, lanolina. Poza modyfikacją właściwości barierowych woski naturalne nadają połysk, zwiększają przyleganie, obniżają lepkość kleików skrobiowych. Aby nadać powłoce skrobiowej elastyczność, zwiększyć adhezję do podłoża i zapobiec pękaniu podczas suszenia i użytkowania, do układu wprowadza się plastyfikatory, np. glicerol, ksylitol, sorbitol lub glikol propylenowy, glukozę, sacharozę lub ich mieszaniny.

Komercyjnie dostępny papier o zwiększonej tłuszczoszczelności i odporności na wodę jest najczęściej powlekany lub laminowany materiałami na bazie syntetycznych ropopochodnych poliolefin, silikonów oraz lakierów akrylowych i ich pochodnych (np. kopolimerów ze styrenem). Stanowi to problem środowiskowy, ponieważ tego typu materiały nie ulegają całkowitej biodegradacji. Hybrydowe materiały, zwłaszcza w połączeniu z poliolefinami mogą stanowić źródło mikroplastiku (cząsteczki tworzyw sztucznych o średnicy mniejszej niż 5 mm), który stanowi poważne zanieczyszczenie gleb i wód. W komercyj-

nych biodegradowalnych laminowanych opakowaniach papierowych wykorzystuje się tworzywa na bazie polilaktydu i blend modyfikowanej skrobi z poliestrami, jednak te materiały są droższe, a produkcja znacznie mniej wydajna od klasycznych tworzyw wykorzystywanych do laminacji papieru (poliolefin). Laminowanie papieru tworzywami wymaga zastosowania wyspecjalizowanego i drogiego sprzętu (wytłaczanie z wylewaniem typu CAST). Dodatkowo, materiały laminowane typu papier/tworzywo są problematyczne w recyklingu. Separacja tworzywa od podłoża papierowego wymaga wysokich kosztów związanych m.in. z wysokimi nakładami energetycznymi – złożonymi procesami wymagającymi stosowania wielu odczynników.

Przedmiot wynalazku charakteryzuje się tym, że do jego otrzymania wykorzystuje się w pełni biodegradowalne surowce pochodzenia naturalnego ze źródeł odnawialnych. Bazę formulacji stanowi skrobia, która jest tania i powszechnie dostępna w Polsce i na świecie. Formulacja jak i otrzymana z niej powłoka nie zawiera rozpuszczalników organicznych ani zanieczyszczeń w postaci np. metali ciężkich. Komponenty formulacji, są nietoksyczne, mogą być zatem wykorzystane po produkcji opakowań mających bezpośredni kontakt z żywnością. Dodatkowo, skrobia stosowana jako „sizing agent” nadaje podłożu pakowemu gładkość polepszając walory organoleptyczne opakowania. Niewielki dodatek wosku naturalnego nadaje delikatny perłowy refleks (widoczny zwłaszcza na białym papierze), podwyższając walory estetyczne końcowego wyrobu. Skrobia może być stosowana jako spoiwo przy przetwarzaniu pulpy papierowej, dlatego powleczony nią papier można poddać recyklingowi materiałowemu bez konieczności usuwania powłoki.

Literatura patentowa przedstawia kilka wynalazków dotyczących powlekania papieru preparatami zawierającymi skrobię w celu nadania mu większej tłuszczoszczelności. W japońskim patencie JP2018053374A przedstawiono kompozycję na bazie skrobi i jej pochodnych z dodatkiem wosku parafinowego lub mikrokrystalicznego. W patencie EP0045175A1 opisano układ składający się z wosku mikrokrystalicznego, skrobi oraz żywicy formaldehydowej przeznaczony do powlekania różnego typu papieru i kartonu. W patencie US2003207038A1 opisano dyspersję na bazie skrobi, wosku w udziale ok. 5%, środka zapobiegającego rozpuszczaniu i plastyfikatora.

Wynalazek stanowi sposób otrzymywania biodegradowalnej formulacji powłokotwórczej do papieru na bazie skrobi wykorzystujący proces rozklejenia skrobi w obecności plastyfikatora i wosku naturalnego, charakteryzujący się tym, że rozklejanie prowadzi się w wodzie przy stosunku wagowym skrobi, biodegradowalnego plastyfikatora i wosku naturalnego wynoszącym 100:25–35:0,5–2,5.

W korzystnym wariantcie rozwiązania jako skrobię stosuje się skrobię kukurydzianą, ziemniaczaną lub pszenną.

W korzystnym wariantcie rozwiązania jako plastyfikator stosuje się polioliol w ilości 25–35 części wagowych na 100 części wagowych skrobi. Korzystnie tym stosowanym polioliolem jest gliceryna lub sorbitol.

W korzystnym wariantcie rozwiązania stosuje się wosk naturalny w ilości 0,5–2,5 części wagowych na 100 części wagowych skrobi. Korzystnie jako wosk naturalny stosuje się woski Candelilla, Car-nauba, pszczeli lub ryżowy.

Wynalazek stanowi także materiał pakowy z powłoką biodegradowalną, charakteryzujący się tym, że stanowi papier powleczony formulacją wytworzoną sposobem określonym powyżej.

Rozwiązanie według wynalazku cechuje się wykorzystaniem w pełni biodegradowalnych substancji pochodzenia naturalnego, z których otrzymuje się tłuszczoszczelną, gładką powłokę już przy niewielkim dodatku wosku naturalnego (pszczeliego lub roślinnego): 1–2,5 części wagowych na 100 części wagowych skrobi, co stanowi 0,99–2,44% w końcowej powłoce. Prezentowane rozwiązanie jest znacznie bardziej przyjazne dla środowiska niż w znanych ze stanu techniki rozwiązaniach, gdzie wykorzystuje się syntetyczne, nieulegające biodegradacji woski. Co więcej woski parafinowe i mikrokrystaliczne według tych znanych rozwiązań mogą stanowić źródło zanieczyszczenia mikroplastikiem przy nieodpowiednim składowaniu.

Testy tłuszczoszczelności papieru oznaczono metodą KIT zgodnie z normą ISO 16532-2:2007(en) Paper and board – Determination of grease resistance – Part 2: Surface repellency test. Badanie polega na umieszczeniu serii ponumerowanych roztworów (różniących się napięciem powierzchniowym i lepkością lub „agresywnością”) na powierzchni próbki. Roztwory są ponumerowane od 1 (najmniej agresywne) do 12 (najbardziej agresywne). Roztwór o najwyższym numerze, który nie plami powierzchni, jest określany jako „wartość KIT”.

Sposób otrzymywania biodegradowalnej powłoki o zwiększonej hydrofobowości na bazie skrobi prowadzi się w obecności wosku naturalnego i plastyfikatora. Stosunek wagowy składników: skrobi, plastyfikatora, wosku wynosi 100:25–35:0,5–2,5. Następnie emulsję nakłada się na gorąco na papier

i suszy w podczerwieni. Stosuje się skrobię z różnych źródeł botanicznych: kukurydzianą, pszenną, ziemniaczaną. Jako plastyfikator stosuje się poliol, korzystnie glicerynę, sorbitol w ilości 25–35 części wagowych na 100 części wagowych polisacharydu.

Biodegradowalna powłoka na bazie kleiku skrobiowego charakteryzuje się tym, że stanowi produkt rozklejenia skrobi w wodzie, w podwyższonej temperaturze w obecności plastyfikatora i wosku naturalnego. Skrobia pochodzi z różnych źródeł: kukurydziana, pszenna, ziemniaczana, a jej stężenie w układzie wodnym wynosi 4–5% wag. Plastyfikator stanowi poliol, korzystnie gliceryna lub sorbitol, w ilości 20–35 części wagowych na 100 części wagowych skrobi. Woski naturalne stanowią: Candelilla, Carnauba, pszczeli i ryżowy.

Zastosowanie biodegradowalnej powłoki na bazie skrobi, która stanowi produkt rozklejenia skrobi w wodzie, w podwyższonej temperaturze w obecności plastyfikatora i wosku naturalnego po odparowaniu wody z formułacji obejmuje jej nanoszenie na papier. Stosunek wagowy składników: skrobi, plastyfikatora, wosku wynosi 100:25–35:0,5–2,0 a powłoka jest наносzona metodą powlekania za pomocą ryflowanego wałka i suszenia podczerwienią jako powłoki dla papieru zwiększającego jego hydrofobowość przy jednoczesnym zmniejszeniu hydrofilowości, stosowanego do pakowania tłustych produktów np. typu fast food, ryb, wędlin.

Skrobia jest polimerem składającym się z dwóch frakcji: amylozy i amylopektyny z grupy polisacharydów o dobrych właściwościach filmo- i powłokotwórczych po rozklejeniu w wodzie z dodatkiem plastyfikatora. Ponadto skrobia jest całkowicie biodegradowalnym, nietoksycznym surowcem odnawialnym, dzięki czemu może być przeznaczona do kontaktu z żywnością. Otrzymane powłoki cechują się wysoką tłuszczoszczelnością i zredukowanym stopniem absorpcji wody w stosunku do niepowleczonego papieru.

Wprowadzenie wosku naturalnego do formułacji już w niewielkiej ilości, bo do 2,5 części wagowych w przeliczeniu na skrobię pozwala na uzyskanie zwiększonej odporności na tłuszcz oraz wodę. Dodatkowo jego zastosowanie umożliwia uzyskanie efektu estetycznego; powleczona powierzchnia jest bardziej gładka, o lekko perłowym połysku. Dzięki zwiększonej barierowości wobec olejów i tłuszczów przy jednoczesnym zmniejszeniu hydrofilowości powłoki wynalazek można zastosować do pakowania np. dań typu fast food (tłuste frytki, hamburgery z sosem), ryb lub wędlin.

Wynalazek przedstawiony jest w przykładach wykonania, w których podano skład ilościowy, warunki otrzymywania oraz wartości lepkości oraz KIT. Przykłady 1–9 dotyczą otrzymywania formułacji na bazie skrobi zastosowanych jako powłoka do papieru.

Przykład 1

Przygotowano 150 g formułacji w wyniku wprowadzenia do 144 g wody 6 g skrobi kukurydzianej (4% wag. skrobi) i 1,8 g (30 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) gliceryny jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,6 g wosku Candelilla. Układ mieszano przez 40 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 85°C. Następnie formułację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formułacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 2

Przygotowano 150 g formułacji w wyniku wprowadzenia do 144 g wody 6 g skrobi pszennej (4% wag. skrobi) i 1,8 g (30 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) gliceryny jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,6 g wosku Carnauba. Układ mieszano przez 30 minut (400–450 obrotów/min. w temperaturze 95°C. Następnie formułację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formułacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 3

Przygotowano 150 g formułacji w wyniku wprowadzenia do 144 g wody 6 g skrobi ziemniaczanej (4% wag. skrobi) i 1,8 g (30 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) sorbitolu jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,6 g wosku Candelilla. Układ mieszano przez 30 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 95°C. Następnie formułację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formułacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 4

Przygotowano 150 g formulacji w wyniku wprowadzenia do 144 g wody 6 g skrobi kukurydzianej (4% wag. skrobi) i 1,5 g (25 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) sorbitolu jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,6 g wosku ryżowego. Układ mieszano przez 30 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 85°C. Następnie formulację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formulacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 5

Przygotowano 150 g formulacji w wyniku wprowadzenia do 142,5 g wody 7,5 g skrobi ziemniaczanej (5% wag. skrobi) i 1,87 g (25 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) sorbitolu jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 1,5 g wosku pszczelego. Układ mieszano przez 45 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 85°C. Następnie formulację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formulacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 6

Przygotowano 150 g formulacji w wyniku wprowadzenia do 144 g wody destylowanej 6 g skrobi pszennej (4% wag. skrobi) i 1,2 g (20 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) gliceryny jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,3 g wosku Carnauba. Układ mieszano przez 40 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 95°C. Następnie formulację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formulacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 7

Przygotowano 150 g formulacji w wyniku wprowadzenia do 144 g wody destylowanej 6 g skrobi ziemniaczanej (4% wag. skrobi) i 1,5 g (20 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) gliceryny jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,6 g wosku Candelilla. Układ mieszano przez 40 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 95°C. Następnie formulację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formulacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 8

Przygotowano 150 g formulacji w wyniku wprowadzenia do 143,25 g wody destylowanej 6,75 g skrobi kukurydzianej (4,5% wag. skrobi) i 2,1 g (35 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) gliceryny jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,6 g wosku Candelilla. Układ mieszano przez 30 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 95°C. Następnie formulację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formulacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 9

Przygotowano 150 g formulacji w wyniku wprowadzenia do 142,5 g wody destylowanej, 7,5 g skrobi kukurydzianej (5% wag. skrobi) i 1,75 g (30 cz. wag. na 100 cz. wag. skrobi) gliceryny jako plastyfikatora, następnie wprowadzano 0,3 g wosku Carnauba. Układ mieszano przez 30 minut (400–450 obrotów/min.) w temperaturze 95°C. Następnie formulację nałożono na papier o gramaturze 45 g/m² za pomocą powlekarki laboratoryjnej wyposażonej w wałek ryflowany rogowy o średnicy drutu 0,64 mm. Powleczony papier suszono na maszynie suszącej promieniowaniem podczerwonym. Wyniki badań reologicznych formulacji i KIT uzyskanej powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości lepkości formulacji powłokotwórczych oraz KIT dla powłok naniesionych na podłoże papierowe.

Folia wg przykładu	Lepkość formulacji powłokotwórczej w 70°C przy sile ścinającej 1/s4 [mPa*s]	Wartość KIT powłoki naniesionej na podłoże papierowe
1	243	6
2	126	8
3	52	8
4	296	7
5	37	9
6	36	8
7	43	7
8	250	8
9	49	8

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania biodegradowalnej formulacji powłokotwórczej do papieru na bazie skrobi wykorzystujący proces rozklejenia skrobi w obecności plastyfikatora i wosku naturalnego, **znamienny tym**, że rozklejanie prowadzi się w wodzie przy stosunku wagowym skrobi, biodegradowalnego plastyfikatora i wosku naturalnego wynoszącym 100:25–35:0,5–2,5.
2. Sposób otrzymywania biodegradowalnej formulacji powłokotwórczej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się skrobię kukurydzianą, ziemniaczaną lub pszenną.
3. Sposób otrzymywania biodegradowalnej formulacji powłokotwórczej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastyfikator stosuje się poliol w ilości 25–35 części wagowych na 100 części wagowych skrobi.
4. Sposób otrzymywania biodegradowalnej formulacji powłokotwórczej według zastrz. 3, **znamienny tym**, że poliolem jest gliceryna lub sorbitol.
5. Sposób otrzymywania biodegradowalnej formulacji powłokotwórczej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wosk naturalny w ilości 0,5–2,5 części wagowych na 100 części wagowych skrobi.
6. Sposób otrzymywania biodegradowalnej powłoki według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się woski Candelilla, Carnauba, pszczeli lub ryżowy.
7. Materiał pakowy z powłoką biodegradowalną, **znamienny tym**, że stanowi papier powleczony formulacją wytworzoną sposobem określonym w zastrzeżeniach 1–6.