



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900477892
Data Deposito	14/11/1995
Data Pubblicazione	14/05/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	65	H		

Titolo

FILM MULTISTRATO ESTENSIBILI

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

MONTELL TECHNOLOGY COMPANY bv, di nazionalità olandese, con sede in Hoeksteen 66, Paesi Bassi

4 NOV. 1995

La presente invenzione riguarda film multistrato estensibili, aventi migliorate caratteristiche meccaniche. In particolare l'invenzione riguarda film multistrato estensibili, in cui almeno uno strato (A) comprende un polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), e almeno uno strato (B) comprende una composizione poliolefinica eterofasica avente una frazione insolubile in xilene a temperatura ambiente ed una frazione solubile in xilene a temperatura ambiente.

L'impiego di film estensibili nel settore dell'imballaggio e confezionamento di merci costituisce un'applicazione di importante rilievo commerciale. Gli imballaggi e i confezionamenti mediante film polimerici infatti permettono di assemblare le merci in unità stabili e con forme regolari, che consentono di razionalizzare e conseguentemente rendere più economico il trasporto. Data la grande varietà tipologica delle merci da confezionare ed imballare diverse sono le proprietà che vengono richieste ai film, anche in dipendenza delle diverse tecniche di confezionamento utilizzate. Requisiti particolarmente critici al fine di una larga applicabilità sono soprattutto le caratteristiche meccaniche, tra le quali è particolarmente importante la resistenza alla puntura. Infatti questa

proprietà deve avere valori tali da permettere confezionamenti di materiali aventi spigoli vivi senza che si verifichino rotture dei film. E' inoltre necessario che i film siano quanto più possibile economici affinché il loro costo non gravi in modo particolarmente incisivo sul prodotto confezionato venduto al pubblico. Una delle soluzioni praticate allo scopo di ridurre i costi è quella di prestirare i film prima del confezionamento. In questo modo viene aumentata la lunghezza del film diminuendone lo spessore e, conseguentemente, viene diminuito il suo costo rispetto al prodotto confezionato. Il limite superiore del rapporto di stiro è imposto dal decadimento delle prestazioni meccaniche del film stesso una volta prestirato. E' quindi particolarmente importante disporre di film in grado di ritenere buone caratteristiche meccaniche anche dopo il prestiro.

Allo scopo di ottenere film in grado di soddisfare tali requisiti diversi polimeri sono stati utilizzati in passato. Recentemente l'impiego di LLDPE ha costituito un importante sviluppo per il settore, viste le sue caratteristiche in termini di proprietà meccaniche e processabilità. Nonostante ciò, i film comprendenti esclusivamente LLDPE non possiedono un insieme di proprietà completamente soddisfacenti. Inoltre, gli LLDPE che forniscono le prestazioni migliori sono quelli modificati con 1-esene o 1-ottene che hanno costi di produzione sensibilmente più alti degli LLDPE modificati con butene. Sono

state quindi proposte diverse soluzioni comprendenti film mono o multistrato ottenuti da composizioni comprendenti LLDPE in miscela con altri componenti. Nel brevetto USP 5419934 viene descritto un film multistrato estensibile comprendente due strati esterni ed uno interno. Lo strato interno comprende una composizione costituita da LLDPE in misura variabile da 5 a 15% e un polimero scelto tra omopolimero e copolimeri del propilene, o loro miscele, in quantitativi compresi tra 15 e 95%.

I due strati esterni comprendono un LLDPE, avente caratteristiche diverse dall'LLDPE usato nello strato interno, eventualmente in miscela con altri componenti quali EVA o LDPE.

Il complesso di proprietà meccaniche mostrate dai film dell'arte nota non è tuttavia completamente soddisfacente.

Un miglioramento delle proprietà ottiche e meccaniche dei film si ottiene con le composizioni polimeriche descritte nella domanda di brevetto internazionale WO 95/20009. Tale domanda descrive composizioni poliolefiniche aventi una elevata processabilità comprendenti: (a) dal 75 al 95% in peso di un copolimero dell'etilene con una α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, detto copolimero dell'etilene contenente fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$; e, (b) dal 5 al 25% in peso di un copolimero del propilene con etilene e con almeno una α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^I$, dove R^I è un radicale alchilico avente da 2 a 10 atomi di carbonio. Il copolimero (b) contiene da 80 a 98% in peso

di propilene, da 1 a 10% in peso di etilene e da 1 a 10% in peso di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ ed è caratterizzato da una insolubilità in xilene superiore al 70%. I film dell'arte nota tuttavia non possiedono ancora soddisfacenti caratteristiche meccaniche, in particolare in termini di resistenza alla puntura, ed inoltre non ritengono in maniera sufficiente tali proprietà dopo essere stati sottoposti a prestiro.

E' pertanto sentita l'esigenza di film polimerici in grado soddisfare i requisiti richiesti per una larga applicabilità.

Si è ora sorprendentemente trovato che film multistrato estensibili in cui almeno uno strato (A) di essi comprende un LLDPE, ed in cui almeno uno strato (B) di essi comprende una composizione polimerica avente determinate caratteristiche, possiedono un ottimo complesso di proprietà meccaniche e sono pertanto suscettibili di largo impiego. Del tutto inaspettatamente si è trovato che detti film, anche quando ottenuti da LLDPE modificati con 1-butene, oltre a presentare migliori proprietà meccaniche e migliore processabilità rispetto a film basati su LLDPE convenzionali modificati con 1-butene, presentano anche un complesso di proprietà meccaniche migliore di quello mostrato da film ottenuti da LLDPE modificato con 1-ottene. In particolare presentano migliori valori di resistenza alla puntura e ritenzione di dette caratteristiche meccaniche e di processabilità dopo prestiro.

I film multistrato estensibili della presente invenzione sono caratterizzati dal fatto che almeno uno strato (A) di essi comprende un copolimero (i) dell'etilene con una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, avente una densità compresa tra 0,88 e 0,945 g/cm³, un melt index da 0,1 a 10 g/10' e contenente fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, e almeno uno strato (B) comprende una composizione poliolefinica eterofasica avente:

- (a) 20-100 parti in peso di una frazione insolubile in xilene a temperatura ambiente comprendente un omopolimero del propilene o un copolimero del propilene con etilene e/o un'altra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}'$, dove R' è un radicale alchilico avente 2-10 atomi di carbonio, contenente più del 85% in peso di unità derivanti dal propilene; e,
- (b) 30-80 parti in peso di una frazione solubile in xilene a temperatura ambiente comprendente un copolimero amorfo dell'etilene con propilene e/o un'altra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}'$, dove R' ha il significato sopra descritto, eventualmente contenente proporzioni minori di un diene, contenente più del 15% in peso di unità derivanti dall'etilene.

Il Melt Index (determinato secondo il metodo ASTM D-1238, condizione E) del copolimero (i) ha valori preferibilmente compresi tra 0,2 e 5 g/10 minuti, più preferibilmente tra 0,2 e 3 g/10 minuti.



L' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$ può essere, ad esempio, scelta tra propilene, 1-butene, 1-esene, 1-ottene, 4-metil-1-pentene; preferibilmente si usa 1-butene o 1-esene. Nella preparazione del componente (i), le olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ possono essere usate anche in miscela tra loro.

Il copolimero (i) viene preparato mediante copolimerizzazione di etilene con un α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in presenza di un catalizzatore di tipo Ziegler-Natta ottenuto dalla reazione di un composto organometallico di un metallo dei gruppi II e III del Sistema periodico degli Elementi con un componente catalitico comprendente un composto di un metallo di transizione appartenente ai gruppi IV, V o VI del Sistema Periodico degli Elementi. Preferibilmente il composto del metallo di transizione è supportato su un supporto solido comprendente un alogenuro di magnesio in forma attiva. Esempi di catalizzatori impiegabili nella preparazione del copolimero (i) sono descritti in U.S.P. 4.218.339 e U.S.P. 4.472.520 la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento. I catalizzatori possono anche essere preparati secondo i metodi descritti nei brevetti U.S.P. N° 4.748.221 e 4.803.251. Altri esempi di catalizzatori sono descritti nelle domande di brevetto EP-A-395083, EP-A-553805 e EP-A-553806.

Le composizioni poliolefiniche eterofasiche usate nello strato (B) possono essere convenientemente preparate mediante polimerizzazione sequenziale operando in almeno due stadi; in

un primo stadio viene preparato un omopolimero o copolimero cristallino del propilene avente un indice isotattico superiore a 85 ed in un secondo stadio miscele di etilene, propilene e/o un' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ vengono polimerizzate a dare un copolimero prevalentemente amorfo.

Preferibilmente la frazione (a) insolubile in xilene comprende un copolimero del propilene, preferibilmente con etilene, contenete più del 90% in peso di unità derivanti dal propilene. La quantità di frazione (b) solubile in xilene è preferibilmente superiore al 30% della somma (a)+(b), più preferibilmente superiore al 45%. La viscosità intrinseca della frazione (b) è preferibilmente compresa tra 1,5 e 4 dl/g.

Esempi di composizioni eterofasiche e loro metodi di preparazione sono descritti in USP 4521566, EP-A-400333, EP-A-472946, la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento. L' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ può essere ad esempio 1-butene, 1-esene, 1-ottene, 4-metil-1-pentene o loro miscele; preferibilmente è 1-butene o 1-esene.

Preferibilmente lo strato (A) dei film secondo la presente invenzione comprende i seguenti componenti:

- (i) da 80 a 100 parti in peso di un copolimero dell'etilene con una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, avente una densità compresa tra 0.88 e 0.945 g/cm³, un melt index da 0.1 a 10 g/10' e contenente



fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, e

- (ii) da 5 a 30 parti in peso di un copolimero del propilene con etilene e/o una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R^1 è un radicale idrocarburico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, detto copolimero del propilene contenente da 60 a 98% in peso di propilene, e avente un insolubile in xilene superiore al 70%.

Il copolimero (i) è preferibilmente presente in quantità comprese tra 85 e 95 parti in peso ed ha densità preferibilmente comprese tra 0,89 e 0,94 g/cm³. Più preferibilmente tali valori sono compresi tra 0,90 e 0,935.

Il copolimero (ii) può essere ad esempio un copolimero del propilene con etilene o un copolimero del propilene con 1-butene. Preferibilmente è un terpolimero di propilene con etilene e un α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$. In questo caso il suo contenuto di propilene è preferibilmente compreso tra 85 e 96% in peso, il contenuto di etilene è compreso tra 2 e 8% in peso e il contenuto di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ è compreso tra 2 e 7% in peso.

Il contenuto dei vari componenti viene determinato mediante analisi IR ed NMR.

L' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ può essere scelta, ad esempio, tra 1-butene, 1-esene, 1-ottene, 4-metil-1-pentene, e preferibilmente è 1-butene o 1-esene.

L'elevata insolubilità in xilene è indice di una struttura stereoregolare delle unità propileniche e di una omogenea

distribuzione delle unità etileniche e dell' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ nelle catene polimeriche.

L'insolubile in xilene, determinato secondo il metodo successivamente descritto, è preferibilmente superiore al 75%, più preferibilmente superiore all'85%. L'entalpia di fusione del copolimero (ii) è generalmente superiore a 50 J/g, preferibilmente superiore a 60 J/g, più preferibilmente superiore a 70 J/g. La temperatura di fusione del copolimero (ii) è inferiore a 140 °C e preferibilmente compresa tra 120 e 140°C.

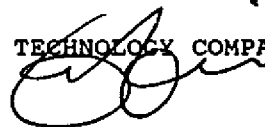
L'indice di cristallinità del copolimero (ii) è in genere superiore al 50%.

Il Melt Index (determinato secondo il metodo ASTM D-1238, condizione L) del copolimero (ii) ha valori generalmente compresi tra 5 e 1000, preferibilmente compresi tra 5 e 100, più preferibilmente compresi tra 5 e 30.

I copolimeri che costituiscono il componente (ii) possono essere convenientemente preparati impiegando un catalizzatore altamente stereospecifico, del tipo di quelli descritti nella domanda di brevetto EP-A-395083, la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento.

Il copolimero (ii) è preferibilmente impiegato in quantità comprese tra 5 e 20 parti in peso.

I componenti (i) e (ii) della presente invenzione possono essere blendati a parte prima di essere alimentati all'estrusore miscelando i due componenti allo stato fuso, ad esempio



in un miscelatore avente alto potere omogeneizzante.

Preferibilmente, una composizione comprendente i componenti (i) e (ii) viene preferibilmente preparata direttamente in polimerizzazione operando in almeno due reattori in serie in cui, in un ordine qualsiasi e impiegando lo stesso catalizzatore nei vari reattori, in uno dei reattori viene sintetizzato il copolimero (i) e nell'altro il copolimero (ii). La polimerizzazione viene convenientemente condotta in fase gas utilizzando reattori a letto fluidizzato. Esempi di prodotti preparati secondo tale metodologia sono descritti nelle domande di brevetto WO 93/03078 e WO 95/20009, le cui descrizioni sono inglobate per riferimento.

In un particolare aspetto dell'invenzione lo strato (A) comprende, oltre ai componenti (i) e (ii), anche il componente (iii) che è costituito da un polietilene a bassa densità LDPE. Detto polietilene a bassa densità può essere un qualsiasi LDPE. Generalmente detti polimeri sono ottenuti da polimerizzazione radicalica sotto alta pressione e presentano una densità compresa tra 0,916 e 0,925 e un melt Index compreso tra 0,2 e 10 g/10'.

In un aspetto preferenziale della presente invenzione, la composizione poliolefinica eterofasica presente nello strato (B) dei film secondo la presente invenzione comprende:

(a1) 10-50 parti in peso di almeno un polimero scelto tra un omopolimero del propilene avente indice isotattico mag-

giore di 80, e un copolimero del propilene con almeno un comonomero scelto tra etilene e le α -olefine di formula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ dove R è un radicale alchilico contenente da 2 a 8 atomi di carbonio, detto copolimero contenente almeno l'85% in peso di unità derivanti dal propilene;

- (a2) 5-20 parti in peso di un copolimero contenente etilene, insolubile in xilene a temperatura ambiente; e
- (b) 40-80 parti in peso di un copolimero contenente 10-40% in peso di unità derivanti dall'etilene, 90-60% in peso di unità derivanti da almeno un comonomero scelto tra il propilene e le α -olefine di formula $\text{CH}_2=\text{CHR}^I$ dove R^I è un radicale alchilico contenente da 2 a 10 atomi di carbonio, 0-5% di unità derivanti da un diene, detto copolimero essendo solubile in xilene a temperatura ambiente e avente una viscosità intrinseca compresa tra 1.5 e 4 dl/g;

dove la somma dei componenti (a2) e (b) è compresa tra il 50 e il 90% in peso rispetto alla composizione poliolefinica, e il rapporto delle quantità in peso dei componenti (a2)/(b) è inferiore a 0.4.

Composizioni di questo tipo, insieme al processo per la loro preparazione, sono descritte nella domanda di brevetto europeo EP-A-472946, il contenuto della quale si intende incorporato nella presente descrizione.

I film multistrato secondo la presente invenzione sono



preferibilmente preparati mediante la tecnologia nota del film estruso in testa piana. In particolare, nel caso dei presenti film multistrato, due o più estrusori paralleli, alimentati con le composizioni poliolefiniche desiderate, convogliano il fuso ad una testa piana di raccolta fornita di apposita fenditura dalla quale fuoriescono gli strati fusi sovrapposti. Detti strati sono quindi estrusi su di un cilindro rotante con capacità refrigerante (chill roll), che permette la solidificazione dell'estruso con formazione del film polimerico. Lo strato a contatto con il cilindro refrigerante viene definito "strato esterno inferiore". La velocità di rotazione del cilindro refrigerante è regolabile in modo da fornire film dello spessore richiesto.

In generale lo spessore dei film varia da 10 a 50 μm , preferibilmente da 20 a 40 μm e più preferibilmente da 23 a 35 μm .

I film ottenuti con il processo sopra descritto possono presentare anche strati addizionali rispetto agli strati (A) e (B) precedentemente descritti. Detti strati addizionali possono avere composizione uguale allo strato (A) o allo strato (B) o ancora, diversa sia da (A) che da (B).

Un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione riguarda film costituiti due strati, (A) e (B) come precedentemente definiti, i quali possono essere presenti nel film in diversi rapporti. Generalmente il rapporto ponderale

tra i due strati è compreso tra 20:1 e 1:20, preferibilmente tra 10:1 e 1:10.

Un altro aspetto della presente invenzione è costituito da film aventi struttura del tipo AAB in cui gli strati A comprendono i componenti (i) e, preferibilmente, anche i componenti (ii), mentre lo strato B comprende le composizioni precedentemente definite. Preferibilmente, lo strato B è lo strato esterno inferiore.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è costituito da cast film multistrato estensibili aventi struttura del tipo ABA in cui tra i due strati esterni A è interposto uno strato intermedio B.

Preferibilmente, gli strati esterni A comprendono i componenti (i), (ii) e opzionalmente il componente (iii) come sopra definito, mentre lo strato interno B comprende le frazioni (a) e (b), più preferibilmente le frazioni (a1), (a2) e (b) come precedentemente definite.

I vari strati (A) e (B) possono essere presenti in quantità variabili rispetto al peso totale del film. Preferibilmente, ciascuno dei due strati esterni è presente in quantitativi che generalmente vanno da circa 5 a circa 45% rispetto al peso totale del film. Più preferibilmente, ogni strato esterno è presente in quantità comprese tra 10 e 30%. Preferibilmente i due strati esterni sono presenti in parti uguali.

Secondo quanto precedentemente accennato i film secondo



la presente invenzione sono caratterizzati da ottime proprietà meccaniche in termini di resistenza alla puntura, moduli tensili, carico e allungamento a snervamento e in particolare da una ottima ritenzione di proprietà meccaniche dopo essere stati sottoposti a prestiro.

Come evidenziato dagli esempi riportati inoltre, le loro proprietà complessive risultano sorprendentemente migliori di quelle mostrate da film ottenuti da LLDPE convenzionale modificato con 1-ottene. E' inoltre sorprendente il fatto che alcune proprietà possono essere selettivamente migliorate, rispetto a quelle dei film del tipo AAA ottenuti dalle sole composizioni (i)+(ii), selezionando in modo opportuno la posizione dello strato (B) nei film della presente invenzione.

Gli intervalli ponderali descritti per i componenti presenti negli strati dei film della presente invenzione si riferiscono ai rapporti ponderali relativi dei componenti (i), (ii), (iii), (a) [oppure (a1) e (a2)] e (b). Ovviamente possono essere aggiunti, in accordo a quanto noto agli esperti nel campo o come facilmente determinato dalle prove di routine, ulteriori componenti polimerici, additivi (quali, ad esempio, adesivizzanti, stabilizzanti, antiossidanti, anti-corrosivi, etc.) e cariche sia organiche che inorganiche atti a impartire specifiche proprietà ai film dell'invenzione. Tra i vari componenti che possono essere aggiunti, rientrano anche i residui provenienti dalla rifilatura dei film prodotti. Generalmente



detti residui vengono reintrodotti nell'estrusore centrale.

Gli esempi seguenti vengono dati a scopo illustrativo e non limitativo dell'invenzione stessa.

ESEMPI

Le proprietà indicate sono state determinate secondo i metodi seguenti:

- Composizione dei polimeri: percentuale in peso dei vari monomeri determinata mediante I.R.;
- Insolubile in xilene: 2 g di polimero vengono disciolti in 250 cm³ di xilene a 135 °C sotto agitazione. Dopo 20 minuti la soluzione viene lasciata raffreddare mantenendo l'agitazione fino a raggiungere la temperatura di 25 °C. Dopo 30 minuti il polimero insolubile precipitato viene separato mediante filtrazione. Dalla soluzione viene allontanato il solvente mediante evaporazione in corrente di azoto ed il residuo viene essiccato sotto vuoto a 80 °C fino a quando il peso risulta costante. In questo modo viene calcolata la percentuale di polimero solubile in xilene a 25 °C e, conseguentemente, viene determinata la percentuale di polimero insolubile;
- Entalpia di fusione: ASTM D 3418-82;
- Densità: ASTM D 1505;
- Melt Index E (MIE): ASTM D 1238, condizione E;
- Melt Index F (MIF): ASTM D 1238, condizione F;
- Melt Index L (MIL): ASTM D 1238, condizione L;
- F/E: rapporto tra il Melt Index F ed il Melt Index E;

- Elmendorf Tear Strength: ASTM D 1922, determinata sia nella direzione della macchina (MD) che in direzione trasversale (TD);
- Puntura forza max. e Puntura massima deformazione: Vengono misurate la forza massima (espressa in N) e la deformazione del film (espressa in mm) necessarie alla perforazione di un film mediante un punzone a testa emisferica che penetra il film a velocità costante. Il tempo di analisi è di 1 ora alla Temperatura di 23°C.

Strumentazione

Il dinamometro usato è del tipo Instron mod. 4301 o equivalente. Lo spessimetro impiegato è del tipo Mitutoyo o equivalente. Il punzone impiegato è lungo 50mm con testa emisferica del diametro di 4mm.

Esecuzione

Un provino di film avente 50mm di larghezza e 200mm di lunghezza viene posto in ambiente termostato alla temperatura di 23°C. Dopo aver posto il film nel supporto portaprovini si dà inizio alla compressione del punzone sul film alla velocità di 20mm al minuto. La prova viene ripetuta su 5 punti diversi del provino distanti tra loro almeno 3mm.

- Allungamento a snervamento: ASTM D 882
- Carico a snervamento: ASTM D 882
- Modulo Tensile: ASTM D 882



La composizione (i)+(ii) impiegata negli esempi riportati è stata ottenuta direttamente in polimerizzazione operando in due reattori in fase gas come descritto nella domanda di brevetto internazionale WO 95/20009. La composizione comprende 86% di un copolimero etilene/1-butene [componente (i)] e 14% di un terpolimero del propilene con etilene e 1-butene avente un insolubile in xilene superiore al 70% [componente (ii)]. La composizione risultante ha un MIE di 2 e una densità di 0,912.

La composizione impiegata negli strati (B) è costituita da circa il 49% di una frazione insolubile in xilene contenente un copolimero propilene-etilene contenente circa il 3% di etilene [componente (a)] e da circa il 51% di una frazione solubile in xilene contenente un copolimero etilene-propilene, contenente circa il 30% di etilene [componente (b)].

Il polietilene a bassa densità (LDPE) impiegato negli esempi è commercializzato dalla Enichem con il nome Riblene FL30 ed ha una densità di 0,924 e un MIE di 2,1.

Il polietilene LLDPE utilizzato nell'esempio 6 è un copolimero etilene-ottene avente MIE 2,2 e densità 0,917 commercializzato dalla Dow con il nome Dowlex, grado 2247 E.

Esempio 1

Un film multistrato estensibile del tipo ABA dello spessore di circa 30 μ è stato preparato secondo la metodologia di coestruzione in testa piana descritta precedentemente impiegando una linea cast film Dolci dotata di due estrusori Dolci 70 per gli

strati esterni e di un estrusore Dolci 120 per lo strato interno. La composizione del film è riportata in Tabella 1, mentre in Tabella 3 sono riportati i risultati dei test a cui è stato sottoposto.

Esempio 2 (di Confronto)

Un film multistrato estensibile del tipo AAA è stato preparato secondo la metodologia e l'apparecchiatura descritta nell'esempio 1. La composizione del film è riportata in Tabella 1, mentre in Tabella 3 sono riportati i risultati dei test a cui è stato sottoposto.

Esempi 3-6

Film multistrato estensibili del tipo ABA sono stati preparati secondo quanto descritto nell'esempio 1. Le composizioni dei film sono riportate in Tabella 1, mentre in Tabella 3 sono riportati i risultati dei test a cui sono stati sottoposti.

Esempi 7-8

Film multistrato estensibili del tipo AAB dello spessore di circa 30 microns sono stati preparati secondo la metodologia e l'apparecchiatura impiegata nell'esempio 1. La composizione del film è riportata in Tabella 2, mentre in Tabella 3 sono riportati i risultati dei test a cui sono stati sottoposti.

Esempio 9 di confronto

Un film multistrato estensibile del tipo AAA dello spessore di circa 30 microns è stato preparato secondo la metodologia e l'apparecchiatura impiegata nell'esempio 1. La composizione

del film è riportata in Tabella 2, mentre in Tabella 3 sono riportati i risultati dei test a cui è stato sottoposto.

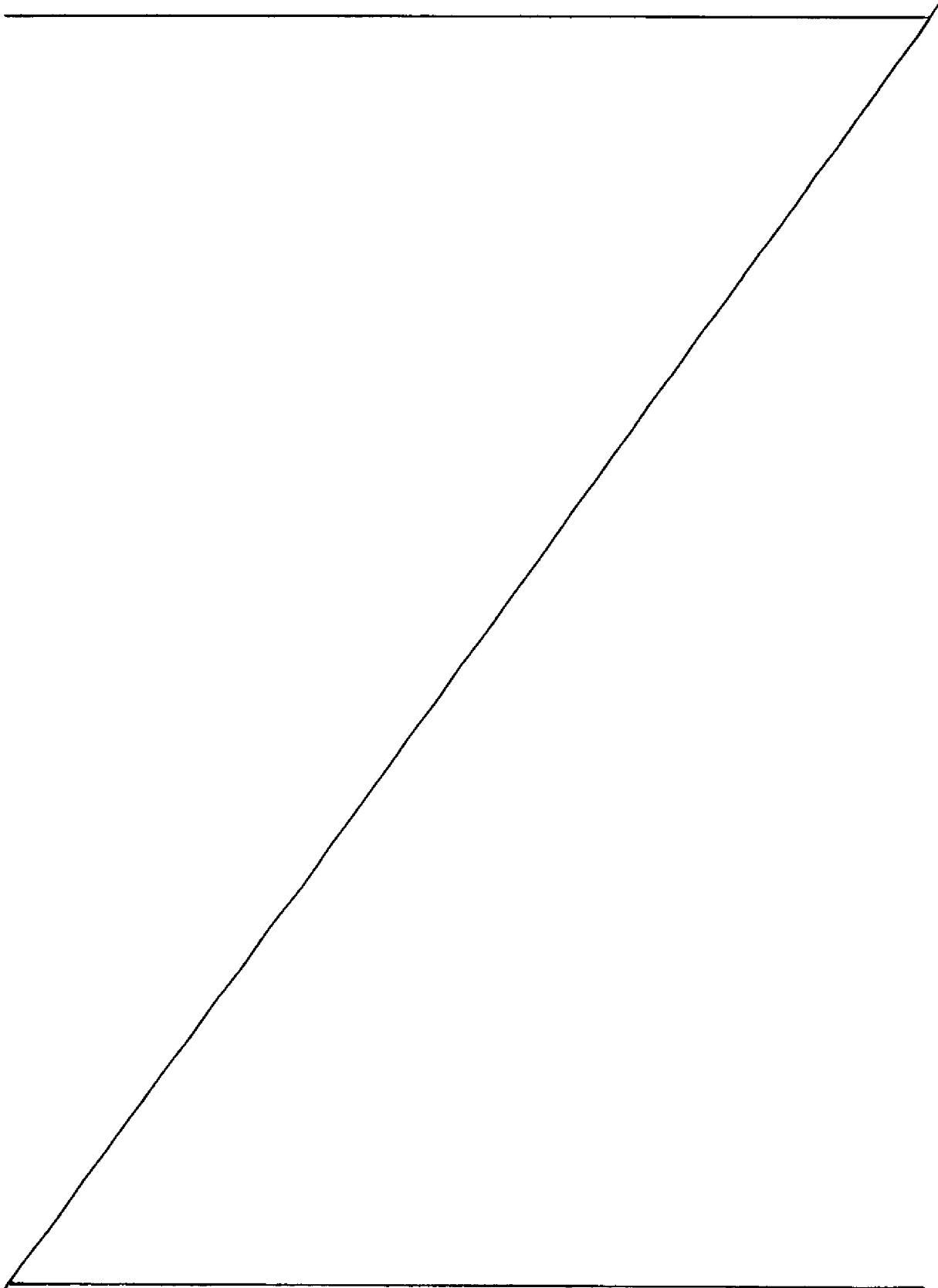


TABELLA 1

	ES. 1			ES. 2 (CONF)			ES. 3			ES. 4			ES. 5			ES. 6		
	A 20	B 60	A 20	A 20	A 60	A 20	A 20	B 60	A 20	A 35	B 30	A 35	A 45	B 10	A 45	A 35	B 30	A 35
% sul film totale																		
Componenti																		
(i)+(ii) (%)	100		100	100	100	100	97		97	97		97	97		97			
a+b		100									100			100			100	
(iii) (%)							3		3	3		3	3		3			
LLDPE (%)																100		100

TABELLA 2

	ES. 7			ES. 8			ES. 9 (CONF)		
% sul film totale	A 20	A 60	B 20	A 20	A 60	B 20	A 20	A 60	A 20
Componenti									
(i)+(ii) (%)	100	100		97	97				
a+b			100			100			
(iii) (%)				3	3				
LLDPE (%)							100	100	100

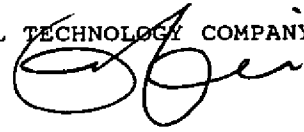


TABELLA 3

	ES. 1	ES. 2 (CONF)	ES. 3	ES. 4	ES. 5	ES. 6	ES. 7	ES. 8	ES. 9 (CONF)
Elmendori MD TD	N 1.10 7.8	1,0 3,26	0,94 7,84	0,71 6,00	0,6 5,6	1,93 6,00	1,8 4,3	1,3 4,36	2,57 5,56
Puntura max. forza Puntura deform.	N 5,7 14,8	6,2 15,1	5,5 14,3	5,6 13,2	5,8 13,4	4,9 13,2	7,0 18,8	7,1 18,8	6,0 14
MET 2% sec MD TD	MPa 118 116	109 116	124 130	118 130	106 124	100 106	113 115	108 110	103 101
Carico a snerv. MD TD	MPa 10 7,9	8,5 7,8	11,1 7,9	10,8 8,2	10,3 7,4	9,3 7,2	9,6 8,2	8,7 7,2	7,15 7,1
All. a snerv. MD TD	% 25,4 25,4	24,1 21,5	29,9 23	27,5 25,2	27 20,5	25,1 24,1	25,7 24,7	25,6 21,2	20,9 20,9



RIVENDICAZIONI

1. Film estensibili multistrato in cui almeno uno strato (A) di essi comprende:

- (i) un copolimero dell'etilene con una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, avente una densità compresa tra 0.88 e 0.945 g/cm³, un melt index da 0.1 a 10 g/10' e contenente fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$;

e almeno uno strato (B) comprende una composizione poliolefinica avente:

- (a) 20-100 parti in peso di una frazione insolubile in xilene a temperatura ambiente comprendente un omopolimero del propilene o un copolimero del propilene con etilene e/o un'altra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^I$, dove R^I è un radicale alchilico avente 2-10 atomi di carbonio, contenente più del 85% in peso di unità derivanti dal propilene; e,
- (b) 30-80 parti in peso di una frazione solubile in xilene a temperatura ambiente comprendente un copolimero amorfo dell'etilene con propilene e/o un'altra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^I$, dove R^I ha il significato sopra descritto, eventualmente contenente proporzioni minori di un diene, contenente più del 15% in peso di unità derivanti dall'etilene.

2. Film secondo la rivendicazione 1 in cui la frazione (a) insolubile in xilene comprende un copolimero del propilene, preferibilmente con etilene, contenete più del 90% in peso di unità derivanti dal propilene.
3. Film secondo la rivendicazione 1 in cui la quantità di frazione (b) solubile in xilene è superiore al 30% della somma (a)+(b), preferibilmente superiore al 45% e la viscosità intrinseca di detta frazione (b) è compresa tra 1,5 e 4 dl/g.
4. Film secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui lo strato (A) comprende:
 - (i) da 80 a 100 parti in peso di un copolimero dell'etilene con una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, avente una densità compresa tra 0.88 e 0.945 g/cm³, un melt index da 0.1 a 10 g/10' e contenente fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, e
 - (ii) da 5 a 30 parti in peso di un copolimero del propilene con etilene e/o una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^I$, dove R^I è un radicale idrocarburico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, detto copolimero del propilene contenente da 60 a 98% in peso di propilene, e avente un insolubile in xilene superiore al 70%.

5. Film estensibili multistrato in cui almeno uno strato (A) di essi comprende:

(i) un copolimero dell'etilene con una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, avente una densità compresa tra 0.88 e 0.945 g/cm³, un melt index da 0.1 a 10 g/10' e contenente fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$;

e almeno uno strato (B) comprende una composizione poliolefinica eterofasica avente:

(a) 10-50 parti in peso di almeno un polimero scelto tra un omopolimero del propilene avente indice isotattico maggiore di 80, e un copolimero del propilene con almeno un comonomero scelto tra etilene e le α -olefine di formula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ dove R è un radicale alchilico contenente da 2 a 8 atomi di carbonio, detto copolimero contenente almeno l'85% in peso di unità derivanti dal propilene;

(a2) 5-20 parti in peso di un copolimero contenente etilene, insolubile in xilene a temperatura ambiente; e

(b) 40-80 parti in peso di un copolimero contenente 10-40% in peso di unità derivanti dall'etilene, 90-60% in peso di unità derivanti da almeno un comonomero scelto tra il propilene e le α -olefine di formula $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ dove R' è un radicale alchilico contenente da 2 a 10 atomi di carbonio, 0-5% di unità derivanti

da un diene, detto copolimero essendo solubile in xilene a temperatura ambiente e avente una viscosità intrinseca compresa tra 1.5 e 4 dl/g;

dove la somma dei componenti (a2) e (b) è compresa tra il 50 e il 90% in peso rispetto alla composizione poliolefina, e il rapporto delle quantità in peso dei componenti (a2)/(b) è inferiore a 0,4.

6. Film estensibili secondo la rivendicazione 5 in cui lo strato (A) comprende una composizione polimerica comprendente:

(i) da 80 a 100 parti in peso di un copolimero dell'etilene con una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un radicale alchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio, avente una densità compresa tra 0.88 e 0.945 g/cm³, un melt index da 0.1 a 10 g/10' e contenente fino al 20% in moli di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, e

(ii) da 5 a 30 parti in peso di un copolimero del propilene con etilene e/o una o più α -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R¹ è un radicale idrocarburico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, detto copolimero del propilene contenente da 60 a 98% in peso di propilene, e avente un insolubile in xilene superiore al 70%.

7. Film secondo la rivendicazione 6 in cui nello strato (A) il copolimero (i) è presente in quantità comprese tra 85 e 95 parti in peso ed ha densità compresa tra 0,89 e

0,94.

8. Cast film secondo la rivendicazione 7 in cui nel copolimero (i) l' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$ è scelta tra propilene, 1-butene, 1-esene, 1-ottene, 4-metil-1-pentene, e preferibilmente tra 1-butene e 1-esene.
9. Film secondo la rivendicazione 6 in cui nello strato (A) il copolimero (ii) è presente in quantità comprese tra 5 e 20 parti in peso, ed ha un contenuto di propilene compreso tra 85 e 96% in peso, un contenuto di etilene compreso tra 2 e 8% in peso e un contenuto di α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ compreso tra 2 e 7% in peso.
10. Film secondo la rivendicazione 9 in cui nel copolimero (ii) l' α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ è scelta nel gruppo costituito da 1-butene, 1-esene, 1-ottene, 4-metil-1-pentene, e preferibilmente è 1-butene o 1-esene.
11. Film estensibili secondo la rivendicazione 9 in cui nel copolimero (ii) ha un insolubile in xilene è superiore al 75%, preferibilmente superiore a 85%.
12. Film estensibili secondo la rivendicazione 6 in cui la composizione comprendente i componenti (i) e (ii) viene preparata direttamente in polimerizzazione operando in almeno due reattori in serie.
13. Film estensibili secondo la rivendicazione 6 in cui lo strato (A) comprende inoltre:

(iii) da 0,3 a 30 parti di un polietilene bassa densità



LDPE.

14. Film secondo la rivendicazione 5 in cui nello strato (B) il componente (a) è un copolimero del propilene con etilene o α -olefine di formula $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ dove R^1 è un radicale alchilico contenente da 2 a 10 atomi di carbonio, contenente almeno il 90% in peso di unità derivanti dal propilene; e il componente (b) è un copolimero etilene-propilene contenente da 20 a 40% in peso di etilene.
15. Film secondo una o più delle rivendicazioni precedenti aventi spessore compreso tra 10 e 50μ , preferibilmente tra 20 e 40μ e più preferibilmente tra 25 e 35μ .
16. Cast film estensibili doppio strato in cui lo strato (A) comprende i componenti (i) e (ii) come definiti nella rivendicazione 6 e lo strato (B) comprende i componenti (a1), (a2) e (b) come definiti nella rivendicazione 5.
17. Film secondo la rivendicazione 16 cui il rapporto ponderale tra i due strati è compreso tra 20:1 e 1:20, preferibilmente tra 10:1 e 1:10.
18. Cast film estensibili multistrato aventi struttura del tipo AAB in cui gli strati A comprendono il componente (i) come definito nella rivendicazione 5 mentre lo strato B comprende una composizione poliolefinica eterofasica comprendente i componenti (a1), (a2) e (b) come definiti nella rivendicazione 5.
19. Film estensibili secondo la rivendicazione 18 in cui gli

strati (A) comprendono anche il componente (ii) come definito nella rivendicazione 6.

20. Film estensibili secondo la rivendicazione 19 in cui gli strati A comprendono anche il componente (iii) come definito nella rivendicazione 13.
21. Film estensibili secondo una delle rivendicazioni da 18 a 20 in cui lo strato B è lo strato esterno inferiore.
22. Cast film multistrato estensibili aventi struttura del tipo ABA in cui i due strati esterni A comprendono il componente (i) come definito nella rivendicazione 5 e lo strato intermedio B comprende una composizione poliolefina eterofasica come definita nella rivendicazione 1.
23. Film estensibili secondo la rivendicazione 22 in cui gli strati esterni A comprendono i componenti (i), (ii) e opzionalmente il componente (iii) come definiti nelle rivendicazioni 6 e 13, mentre lo strato interno B comprende una composizione poliolefinica eterofasica come definita nella rivendicazione 5.
24. Film secondo la rivendicazione 22 in cui ciascuno dei due strati esterni (A) è presente in quantitativi compresi tra 10 e 30% rispetto al peso totale degli strati ABA.

Milano, 14 novembre 1995

p. MONTELL TECHNOLOGY COMPANY bv

(Dott. Enrico Zanolli)

