

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000027791
Data Deposito	29/10/2021
Data Pubblicazione	29/04/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	1	02

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	7	12

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	16

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	30

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	32

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	34

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	36

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	37	15

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B	13	02

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B	13	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B	13	10

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo

B	29	C	59	14
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J	11	04
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	37	12
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	37	14

Titolo

Contenitori multistrato in estrusione soffiaggio a basso impatto ambientale mediante l'utilizzo di PE/PP trattato al plasma sottovuoto

Contenitori multistrato in estrusione soffiaggio a basso impatto ambientale mediante l'utilizzo di PE/PP trattato al plasma sottovuoto

Campo dell'invenzione

[0001]. La presente invenzione è diretta alla produzione di contenitori e flaconi multistrato in PE o PP con la tecnologia di estrusione soffiaggio. In particolare, la presente invenzione è diretta a un processo che combina l'utilizzo di un PE o PP trattato al plasma con caratteristiche polari ed elevata compatibilità con l'EVOH. Questa elevata compatibilità permette di evitare l'utilizzo di polimeri leganti riducendo i costi di tecnologie e di polimeri e garantisce un elevato tasso di riciclo dei contenitori a fine vita.

Background dell'invenzione

[0002]. È molto diffusa la produzione di contenitori multistrato fatti in estrusione soffiaggio. Generalmente, i contenitori comprendono almeno 5 strati, di cui uno è di un materiale barriera e a contatto con questo strato due strati di polimero legante, il quale polimero è in grado di aderire sia al polimero barriera che alla poliolefina usata negli strati esterni

[0003]. Oggi i flaconi comprendono comunemente 5 strati e utilizzano PE o PP negli strati esterni, ionopolimeri o LCP o polimeri aggraffati con anidride maleica come polimeri leganti, EVOH, PVDF o PA speciali come polimeri per fare lo strato barriera all'ossigeno. A volte si utilizzano 6 strati per la presenza di uno strato in cui viene utilizzato il cosiddetto rimacinato, cioè le materozze derivanti dal processo vengono reimmesse per recuperarle a ciclo chiuso per la produzione degli stessi contenitori. Questi contenitori multistrato presentano svariati problemi. Prima di tutto un problema di sostenibilità ambientale proprio perché sono multistrato e fatti con percentuali oltre l'8% con materiali di vario tipo come i polimeri per lo strato di polimero barriera o i polimeri per lo strato legante che sono difficilmente separabili dalle poliolefine e dunque nel complesso di scarsa riciclabilità. In secondo luogo, come polimeri leganti si utilizzano normalmente degli ionomeri, che sono polimeri con un costo più alto di circa un ordine di grandezza rispetto alle poliolefine. Infine, per ottenere contenitori a 5 o più strati sono necessarie macchine più costose rispetto a quelle utilizzate per fare contenitori a 3 o 4 strati.

Riassunto dell'invenzione

[0004]. La presente invenzione è diretta a contenitore multistrato comprendente uno strato centrale di un materiale a bassa permeabilità all'ossigeno; due strati adiacenti allo strato centrale costituiti da una poliolefina trattata al plasma sotto vuoto, avente una concentrazione di ossigeno superiore al 5%.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

[0005]. La presente invenzione si rivolge a contenitori multistrato comprendenti almeno tre strati, uno strato interno in un materiale avente un elevato effetto barriera e i due strati adiacenti in una poliolefina trattata al plasma. L'invenzione è anche diretta al processo per la produzione di detto contenitore multistrato.

[0006]. Il trattamento al plasma avviene prima del processo di estrusione soffiaggio, su di una poliolefina avente granulometria abbastanza fine, inferiore a 1 mm di diametro, ancora più preferibilmente avente diametro compreso tra 200 e 500 micron. Le particelle della poliolefina possono avere una forma vicina alla forma sferica o una forma irregolare. Con diametro della particella si intende quindi la misura della dimensione più lunga della particella. Utilizzando una poliolefina avente particelle di diametro inferiore a 1 mm, è possibile introdurre una grande quantità di gruppi polari sulla superficie della poliolefina. In questo modo, durante la successiva preparazione del contenitore per estrusione soffiaggio, la poliolefina trattata al plasma fusa presenterà una superficie di contatto con il polimero barriera sufficientemente polare da consentire l'adesione tra i due polimeri.

[0007]. Il plasma sottovuoto è un processo che fornisce alle molecole dei gas immessi all'interno della camera, energia sufficiente per la loro dissociazione e ionizzazione, diventando molecole molto reattive che vanno a modificare superficialmente i materiali o polimeri immessi. La tecnologia del trattamento al plasma di manufatti in plastica è nota sul mercato ed avviene principalmente con 2 tecnologie.

[0008]. La prima, meno performante, utilizza il "plasma atmosferico". Viene cioè eseguita a pressione atmosferica. È abbastanza efficace nel favorire processi di adesione o incollaggio tra componenti e molto facile da installare su linee di produzione in continuo perché ha tempi di trattamento di al massimo una decina di secondi.

[0009]. La seconda tecnologia, detta "plasma sottovuoto" o anche plasma a freddo, produce un gas ionizzato (plasma) all'interno di una camera in acciaio idonea a garantire un vuoto spinto dell'ordine dei 10^{-2} mbar e anche se è molto più performante ed omogeneo, spesso non è di così facile installazione nei processi produttivi in linea perché necessita di grossi spazi e di tempi di contatto che sono sempre superiori al minuto. La durata del trattamento varia a seconda del manufatto e del trattamento superficiale che si vuole ottenere da 1 a 20 minuti.

[0010]. Oggi sul mercato la stragrande maggioranza di macchine sottovuoto lavorano a batch con camere sottovuoto statiche dove c'è solo l'apertura e la chiusura della portella ad inizio e fine ciclo.

[0011]. La macchina al plasma utilizzata nella presente invenzione è un sistema statico che lavora a batch, con all'interno un gruppo rotante che tiene in movimento continuo il polimero per riuscire ad avere un trattamento omogeneo su tutto il materiale.

[0012]. Il processo di produzione di PE o PP trattato al plasma avviene nel modo seguente: si immette il materiale della granulometria idonea nella camera di trattamento al plasma, si chiude la stessa, si fa il vuoto spinto fino a valori che possono arrivare anche alle 10^{-5} atm, si immette il gas che può essere N₂, O₂, H₂, aria, CF₄, acetilene, altri gas o miscele di essi con un quantitativo inferiore ai 300 cc; a questo punto si attiva l'elettrodo mediante un generatore a microonde che lavora con delle frequenze che possono andare dai KHz ai GHz, preferibilmente KHz e MHz, che crea il plasma e si tratta il materiale per il tempo stabilito. Alla fine del processo la macchina in automatico spegne il generatore, scarica il vuoto ed a seguito di questo processo si apre la camera e si estrae il polimero trattato.

[0013]. Il trattamento al plasma sottovuoto porta alla formazione di gruppi polari contenenti ossigeno sulla superficie della polvere. Un modo di quantificare l'entità del trattamento al plasma è attraverso un'analisi XPS delle polveri trattate. Più alto è il contenuto di ossigeno nel polimero trattato, più alta è la compatibilità del polimero con il polimero barriera. In generale, le poliolefine che possono essere usate secondo l'invenzione come polimero adiacente al polimero barriera hanno un contenuto di ossigeno compreso tra 5% in peso e 25% in peso. Preferibilmente compreso tra 10% in peso e 20% in peso.

[0014]. Grazie all'esperienza fatta con il plasma sottovuoto ed alle condizioni di processo ottimizzate in questi anni si riesce a far diventare polimeri apolari come il PE ed il PP completamente miscibili all'acqua e ad acquisire elevate caratteristiche polari che li rendono compatibili chimicamente con i polimeri barriera e a garantire e mantenere tali proprietà per tempi che vanno oltre le 30 settimane.

[0015]. Alla fine di questo processo partendo da un polimero completamente apolare, si ottiene un materiale con caratteristiche di polarità completamente diverse da quelle iniziali e molto affini ai polimeri utilizzati per fare la barriera ai gas ed all'ossigeno e che non hanno problemi di adesione con essi.

[0016]. Lo spessore degli strati nel contenitore secondo l'invenzione è tale da garantire una buona riciclabilità dello stesso a fine vita. Infatti, è stato determinato che una quantità di polimero barriera inferiore uguale o inferiore al 6% conferisce una buona riciclabilità dei contenitori. Quindi, il contenitore secondo l'invenzione avrà un contenuto in polimero barriera inferiore al 5% in peso, preferibilmente inferiore al 4% in peso.

[0017]. Nel caso di un contenitore ad almeno 5 strati, i due strati di poliolefina trattata al plasma adiacenti al polimero barriera avranno un peso complessivo inferiore o uguale al 8% in peso sul peso totale del contenitore ma assolutamente riciclabili e compatibili con gli strati esterni della stessa tipologia di polimero. Un esempio di contenitore 5 strati secondo l'invenzione presenta i seguenti strati:

44 % PE non trattato

4% di PE trattato al plasma

3% di polimero barriera

4% di PE trattato al plasma

45% PE non trattato

[0018]. Un esempio invece di contenitore a 3 strati che permette di fare contenitori con proprietà barriera con tecnologie molto più semplici e meno costose secondo l'invenzione presenta i seguenti strati:

50% di PE trattato al plasma

3% di polimero barriera

47% di PE trattato al plasma

[0019]. Con la tecnica dell'estrusione soffiaggio si producono al giorno d'oggi una grande varietà di prodotti di dimensione che varia da pochi centimetri cubi ad alcuni metri cubi di volume. Al variare dell'applicazione e del volume variano le proprietà del polimero utilizzato. Se per grandi volumi può essere indicato l'utilizzo di PE avente Mw superiore a 300.000 Da, preferibilmente compreso tra 500.000 e 1.000.000 Da, per piccoli volumi può essere idoneo l'utilizzo di MDPE o HDPE aventi peso molecolare medio-basso, per esempio MI_{2,16} compreso tra 0,10 e 1,00 g/10 min, preferibilmente compreso tra 0,10 e 0,25 g/10 min.

[0020]. Nel caso di contenitore a tre strati, si sottoporrà a trattamento al plasma un polimero che sarebbe idoneo secondo il processo convenzionale a essere utilizzato negli strati esterni del contenitore cinque strati. Poiché il trattamento al plasma non modifica significativamente le proprietà fisiche e meccaniche del polimero (MI, densità, modulo di elasticità) il polimero trattato sarà in grado da un lato di aderire allo strato di polimero barriera grazie alla polarità della sua superficie, dall'altro lato di garantire la proprietà meccaniche del contenitore finale.

[0021]. Come detto in precedenza, i contenitori multistrato comprendono a volte uno strato supplementare che utilizza il polimero di scarto della produzione (rimacinato). Nel caso di un contenitore a 4 strati, il polimero di scarto sarà dal lato interno del contenitore adiacente allo strato barriera. In un modo esemplificativo, dall'esterno verso l'interno gli strati saranno quindi

i seguenti: PE trattato/polimero barriera/rimacinato/PE trattato. Il rimacinato, essendo composto da PE trattato e polimero barriera, avrà una buona adesione al polimero barriera.

[0022]. Nel caso di contenitori ad almeno cinque strati, è preferibile che il polimero che forma lo strato esterno o interno sia simile al polimero trattato al plasma adiacente. Con il termine “simile” si intende che i due polimeri hanno densità e MI non troppo diversi tra loro. In generale, due polimeri possono essere definiti simili se appartengono alla stessa classe di polimero. Quindi, se lo strato esterno o interno è in HDPE, anche lo strato trattato al plasma sarà in HDPE, anche se non necessariamente avente identico MI e densità, e non necessariamente il comonomero utilizzato (se presente) è identico nei due polimeri. Per esempio, il polimero trattato al plasma può avere come comonomero butene, mentre lo strato esterno o interno possono avere come comonomero esene. L'uomo dell'arte può utilizzare la sua conoscenza per definire se due polimeri sono compatibili nell'utilizzo in un contenitore multistrato a prescindere dal fatto che uno di questi strati sia stato trattato al plasma.

[0023]. Le poliolefine utilizzate nella presente invenzione possono essere tutte le poliolefine attualmente in commercio adatte alla tecnologia di estrusione soffiaggio per la produzione di contenitori multistrato. Esempi di dette olefine sono: UHMWPE, HDPE, PP, MDPE, LLDPE, LDPE, VLDPE, sia vergini che riciclate.

[0024]. Esempi di polimeri barriera sono etilenvinilalcol (EVOH), Polivinilidenfluoruro (PVDF), Polivinilidencloruro (PVDC), poliammidi (PA) o poliesteri speciali a elevate proprietà barriera.

Parte sperimentale

[0025]. Per trattare il polimero al plasma sottovuoto, un esempio del ciclogramma della macchina per raggiungere le proprietà idonee del nostro polimero è il seguente.

[0026]. Il materiale della granulometria compresa tra i 200 e 500 micron, preferibilmente compresa tra 300 e 400 micron, viene immesso nella camera della macchina sottovuoto, e si fa partire il processo automatico.

[0027]. Viene eseguito un vuoto spinto fino a valori che possono arrivare fino a 40 mPa, si immettono circa 300 ppm di gas preferibilmente scelto tra N₂, O₂, H₂, aria, Ar, o miscele di essi, ma preferibilmente Aria e O₂. Si lascia 10 secondi di omogenizzazione del gas all'interno della camera e si attiva l'elettrodo mediante un generatore a microonde che lavora con delle frequenze che possono andare dai kHz ai GHz, preferibilmente kHz e MHz, si mantiene in movimento il materiale con un sistema sviluppato internamente e si lavora il materiale per un tempo compreso tra 3 ed 20 minuti, preferibilmente tra 10 e 15 minuti. Alla fine del processo

la macchina in automatico spegne il generatore, scarica il vuoto, apre la camera e scarica il polimero trattato.

[0028]. Per ottimizzare i parametri di processo e l'efficacia del trattamento al plasma verificando le proprietà polari del polimero trattato, sperimentalmente sono stati messi a punto 2 metodi di prova.

[0029]. Il primo verificando la miscibilità con l'acqua. Si inserisce una quantità nota di PE trattato al plasma, preferibilmente 15g della granulometria desiderata in un litro di acqua distillata e dopo aver mescolato il tutto alla massima velocità con un agitatore magnetico si misura il tempo di separazione tra il polimero plasmato e l'acqua.

[0030]. Con il PE standard il polimero tende a ritornare completamente in superficie in meno di 5 s (comportamento completamente idrofobo ed immiscibile) mentre con lo stesso identico materiale solamente trattato al plasma sottovuoto il tempo di separazione deve essere almeno superiore ai 30 s, preferibilmente sopra i 45s diventando di fatto un materiale completamente idrofilo e molto miscibile con l'acqua.

[0031]. Il secondo test per fare una stima quantitativa dei gruppi carbossilici o ossidrilici legati chimicamente in superficie è stato fatto con un microscopio elettronico (XPS) dove si va a misurare la quantità di Ossigeno sul manufatto trattato. Il valore dell'ossigeno totale deve essere maggiore del 5%, preferibilmente compreso tra il 10 ed il 20%.

[0032]. Infine, per dimostrare la non degradazione del polimero si è andati a fare tutta una serie di test per verificare per confronto con il materiale di partenza le proprietà reologiche e meccaniche del polimero.

[0033]. Sono state verificate mediante un dinamometro a doppia colonna secondo il metodo ASTM 527 le caratteristiche meccaniche dei 2 materiali (PE trattato e non trattato) misurando il modulo elastico, il carico di snervamento e l'allungamento a snervamento su provini ad osso di cane stampati da un laboratorio certificato. Poi è stata fatta una prova reologica per valutare il calo di fluidità del polimero trattato rispetto a quello standard. Qui sotto è riportata una tabella con tutti i dati certificati da un laboratorio esterno.

Tipologia di prova	Normativa	PE non trattato	PE trattato
Trazione/ carico snervamento	ASTM 527	17,21 MPa	18,03MPa
Trazione/Modulo	ASTM 527	499,60 MPa	500,99 MPa
Trazione/ Allungamento snervamento	ASTM 527	16,31%	17,14%
MFR (190°C e 2,16 kg)	ISO 1133	0,40	0,45
O.I.T	ISO 11357-6	6,53 min	3,92 min
%O (analisi XPS)	-	1%	16,2%
Prova di adesione vernice su manufatto	DIN EN ISO 2409	5	1

Rivendicazioni

1. Un contenitore multistrato comprendente:
 - a. uno strato centrale di un materiale a bassa permeabilità all'ossigeno;
 - b. due strati adiacenti allo strato centrale costituiti da una poliolefina scelta tra polietilene e polipropilene, in cui la poliolefina ha un contenuto in ossigeno compreso tra 5% in peso e 25% in peso come misurato per microscopia elettronica.
2. Il contenitore secondo la rivendicazione 1, comprendente inoltre:
 - c. due strati esterni costituiti da una poliolefina, in cui la poliolefina degli strati c) ha come monomero principale lo stesso monomero degli strati b).
3. Il contenitore delle rivendicazioni 2-3 in cui la poliolefina degli strati b) e c) è una poliolefina vergine o riciclata.
4. Il contenitore secondo le rivendicazioni 1-3, in cui la poliolefina è polietilene.
5. Il contenitore secondo la rivendicazione 4, in cui il contenitore ha un volume compreso tra 0,20 l e 2,0 l e il polietilene è un polietilene ad alta densità con un $MI_{2,16}$ compreso nell'intervallo compreso tra 0,10 e 1,00 g/10 minuti.
6. Il contenitore secondo la rivendicazione 4, in cui il contenitore ha un volume compreso tra 10 l e 2000 l e il polietilene ha peso molecolare medio M_w superiore a 300.000 Da.
7. Il contenitore secondo la rivendicazione 6, in cui il polietilene ha peso molecolare medio M_w compreso tra 500.000 Da e 1.000.000 Da.
8. Il contenitore secondo le rivendicazioni 1-3, in cui la poliolefina è polipropilene avente MI compreso tra 0,10 e 0,40 g/10 min, preferibilmente compreso tra 0,20 e 0,30 g/10 min.
9. Un processo per la produzione di un contenitore multistrato, il quale processo comprende i seguenti passaggi:
 - a. sottoporre una poliolefina scelta tra polietilene e polipropilene ad un trattamento al plasma sottovuoto;
 - b. produrre per estrusione-soffiaggio un contenitore comprendente:
 - i. uno strato centrale di un materiale a bassa permeabilità all'ossigeno;
 - ii. due strati adiacenti allo strato centrale costituiti dalla poliolefina ottenuta tramite il passaggio a).
10. Il processo della rivendicazione 9, in cui il contenitore comprende inoltre:

- iii. due strati esterni costituiti da una poliolefina non trattata al plasma, in cui la poliolefina degli strati c) ha come monomero principale lo stesso monomero degli strati b).