



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900700298
Data Deposito	28/08/1998
Data Pubblicazione	28/02/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	C		

Titolo

IMPIEGO DI RESINE POLIESTERE PER LA PRODUZIONE DI ARTICOLI AVENTI ELEVATE PROPRIETA' BARRIERA AL VAPORE ACQUEO.
--

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Impiego di resine poliestere per la produzione di
articoli aventi elevate proprietà barriera al vapo-
re acqueo"

di: NOVAMONT S.p.A., nazionalità italiana, Via G.
Fauser, 8 - 28100 NOVARA

Inventori designati: Catia BASTIOLI, Marco FOA,
Giandomenico CELLA, Giovanni FLORIDI, Fernanda FA-
RACHI, Tiziana MILIZIA

Depositata il: 28 agosto 1998 **TO 98A 000729**

* * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda articoli for-
mati aventi elevate proprietà barriera al vapore
acqueo ottenuti da resine poliestere biodegradabi-
li.

Le proprietà barriera al vapore acqueo dei po-
limeri biodegradabili sviluppati negli ultimi anni
sono piuttosto scadenti.

Particolare riferimento viene fatto ai polie-
steri di tipo poliidrossibutirrato-valerato (PBVH),
acido polilattico, acido poliglicolico, policapro-
lattone, polibutilensuccinato, copolimeri del tipo
polibutilenadipato-co-tereftalato, poliestere-ammi-
de, quali polibutilenadipato-co-caprolattame, poli-

vinilalcol, copolimeri etilene-vinilalcol, poliesteri-uretani, esteri della cellulosa e cellulosa rigenerata.

Tutti questi polimeri presentano una permeabilità al vapore acqueo superiore a $300 \text{ gx}30\mu\text{m/m}^2$ per giorno a 38°C e 90% umidità relativa (UR) (metodo Lyssy).

Le cattive proprietà barriera sono collegabili al fatto che questi polimeri sono dotati di buona biodegradabilità la quale implica che, affinché l'azione batterica possa esplicarsi convenientemente, il polimero sia bagnabile e quindi contenga gruppi polari nella struttura con conseguente decremento delle proprietà barriera al vapore acqueo, in quanto i gruppi polari aumentano la solubilità dell'acqua nel polimero e quindi la permeabilità al vapore acqueo.

L'elevata permeabilità al vapore acqueo limita notevolmente i settori di impiego dei polimeri biodegradabili del tipo dei poliesteri o copoliesteri alifatici sopra menzionati specialmente laddove il loro utilizzo, grazie alla loro elevata biodegradabilità, sarebbe fortemente auspicabile.

Settori di impiego in cui è particolarmente sentita la necessità di materiali biodegradabili

dotati di buone proprietà barriera al vapore acqueo sono ad esempio il settore dell'igiene (pannolini), il packaging alimentare multistrato a partire dai cartoni laminati per il latte, la pacciamatura dei terreni ove occorre limitare al massimo l'evaporazione dell'acqua attraverso i teli, i contenitori di terriccio per la crescita di piante in serra ed altri.

Si è ora inaspettatamente trovato - e ciò in considerazione della rimarchevole permeabilità al vapore acqueo di poliesteri alifatici di tipo polibutilenadipato, polibutilensuccinato e polibutilenadipato co-tereftalato - che i poliesteri alifatici di formula generale $-[O-(CH_2)_n-OCO-(CH_2)_m-CO]-$, in cui $m+n/2$ è un numero uguale o maggiore di 7, sono dotati di elevate proprietà barriera al vapore acqueo e contemporaneamente sufficientemente biodegradabili. Preferibilmente in questi poliesteri alifatici $m+n/2$ è un numero uguale o maggiore di 8 ed inferiore a 13 e, sempre preferibilmente, i prodotti realizzati a partire da questi poliesteri hanno una biodegradabilità dopo 6 mesi di compostaggio superiore al 60%, secondo la norma DIN 54900 parte II.

Proprietà barriera al vapore acqueo sono pre-

sentate anche da copoliesteri alifatici-aromatici, copoliesteri alifatici-poliammidi, copoliesteri alifatici-eteri, copoliesteri alifatici-uree o uretani contenenti in misura significativa unità o sequenze rientranti nella formula generale sopra riportata.

La presenza in misura significativa delle unità o sequenze sopra indicate permette ai copolimeri di presentare una permeabilità al vapore acqueo inferiore a $250 \text{ gx}30\mu\text{m}/\text{m}^2$ per giorno a 38°C e 90% UR.

Esempi di polimeri particolarmente adatti sono: polinonadiolo sebacato, polidecandiolo sebacato, poliottandiolo azelato, poliottandiolo brassilato, polidecandiolo brassilato, poliesandiolo sebacato, poliesandiolo azelato e polibutandiolo sebacato.

Le proprietà barriera al vapore acqueo di questi polimeri espresse come permeabilità al vapore in $\text{gx}30\mu\text{m}/\text{m}^2$ per giorno (misurate con un Vapor Permeability Tester Lissy L80-4000 a 38° e 90% UR) sono rispettivamente di 103, 82, 168, 76, 98 e 55.

La possibilità di preparazione di poliesteri rientranti nella formula generale sopra riportata è descritta in letteratura, ma le proprietà barriera, particolarmente al vapore acqueo, di questi polime-

ri non sono minimamente evidenziate.

L'impiego dei succitati poliesteri e copoliesteri in applicazioni ove sia richiesta una permeabilità al vapore acqueo inferiore al valore più sopra indicato risulta pertanto essere nuovo e costituisce l'oggetto della presente invenzione.

Esempi di applicazioni, in cui i poliesteri sono particolarmente utili, sono:

- rivestimento per estrusione,
- laminati multistrato con strati di carta, materiale plastico o carta/materiale plastico, alluminio e film metallizzati in genere,
- film tali e quali e film multistrato con altri materiali polimerici,
- sacchi per rifiuti organici,
- packaging alimentare mono- e multi-strato, in particolare contenitori per latte e bevande, in cui lo strato a contatto con l'alimento o bevanda è formato dal poliestere alifatico, e
- compositi con amido gelatinizzato o destrutturato come carica.

I poliesteri rientranti nella formula generale sopra riportata sono ottenibili per policondensazione secondo metodi noti di un acido alifatico bicarbossilico con 2-22 atomi di carbonio con un dio-

lo con 2-22 atomi di carbonio, in cui almeno l'acido carbossilico o il diolo ha da 7 a 22 atomi di carbonio, preferibilmente da 8 a 22 atomi di carbonio, o da idrossiacidi con 7-22, preferibilmente 8-22, atomi di carbonio o dai corrispondenti lattoni o lattidi.

Esempi di acidi bicarbossilici utilizzabili sono gli acidi pimelico, suberico, azelaico, sebacico e brassilico; esempi di idrossiacidi utilizzabili sono gli acidi 9-idrossi-nonoico, 10-idrossi-decanoico e 13-idrossi-tridecancarbossilico.

Esempi di dioli utilizzabili sono 1,2-etandiolo, 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,10-decandiolo, 1,7-eptandiolo, 1,12-dodecandiolo, 1,4-cicloesandimetilolo e 1,4-cicloesandiolo.

Quando il diolo ha meno di 7 atomi di carbonio, l'acido ha un numero di atomi di carbonio tale che la semisomma degli atomi di carbonio del diolo e dell'acido sia uguale o superiore a 7, preferibilmente a 8. Lo stesso criterio vale quando l'acido bicarbossilico ha meno di 7 atomi di carbonio.

La policondensazione viene effettuata a temperature fra 180° e 230°C, operando in presenza di catalizzatori di tipo noto, quali ad esempio tetraisopropilato di titanio e acetilacetato di ti-

tanio. Il peso molecolare numerale medio ottenibile mediante policondensazione può essere spinto fino a valori dell'ordine di 70000-80000, tuttavia si può operare anche con pesi dell'ordine di 10000.

Pesi molecolari medi numerali inferiori a 5000-10000 non permettono di ottenere manufatti dotati di proprietà meccaniche di interesse pratico.

Il peso molecolare viene aumentato mediante reazioni di post-condensazione, operando preferibilmente allo stato solido, in presenza di composti polifunzionali aventi gruppi reattivi con i gruppi -OH terminali del poliestere, quali i diisocianati alifatici o aromatici.

La reazione di post-condensazione (rigrado) è condotta mettendo a contatto la resina solida in forma granulare con il composto polifunzionale operando a temperatura ambiente o ad una temperatura leggermente inferiore al punto di fusione della resina, per un tempo sufficiente ad ottenere l'incremento desiderato del peso molecolare.

Il composto polifunzionale viene impiegato allo stato liquido omogeneamente disperso sulla resina solida. Preferibilmente però esso viene miscelato con la resina allo stato fuso, operando ad esempio in estrusore con tempi di permanenza inferiori

a 5 minuti al fine di evitare reazioni di reticolazione indesiderate.

La viscosità intrinseca (misurata in cloroformio a 30°C) viene incrementata di almeno 0,1-0,15 dl/g. Preferibilmente viene portata a valori superiori a 0,7 dl/g e più preferibilmente compresi fra 0,8 e 1,5 dl/g. La viscosità allo stato fuso della resina dopo rigrado è in genere compresa fra 2000 e 30000 Pas misurata a 180°C e con uno "shear rate" di 100 sec⁻¹.

I diisocianati sono i composti polifunzionali, agenti da estensori di catena, preferiti; essi vengono impiegati in una quantità sufficiente per reagire con i gruppi -OH terminali della resina.

La quantità è compresa fra 0,2 e 1 equivalente di gruppi isocianici -NCO per gruppo -OH della resina.

La quantità espressa in peso è in genere compresa fra 0,01 e 3% sulla resina, preferibilmente fra 0,1 e 2%.

I diisocianati preferiti sono esametilenediisocianato, difenilmetandiisocianato e isofofondiisocianato.

Esempi di altri composti polifunzionali utilizzabili sono le dianidridi di acidi aromatici te-

tracarbossilici, quali l'anidride piromellitica.

Anche le dianidridi sono impiegate in quantità comprese in genere tra 0,01 e 2% in peso sulla resina.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo, ma non limitativo dell'invenzione.

In un primo esempio di attuazione dell'invenzione, un film di poliesametilensebacato avente viscosità intrinseca di 0,7 dl/g (ottenuto per policondensazione di acido sebacico con 1,6-esandiolo e successivo rigrado con 1,6-esametilendiisocianato a 60°C fino ad ottenere una viscosità intrinseca di 1,3 dl/g) è utilizzato per la preparazione di sacchi per rifiuti organici, sacchi per la crescita di piante in serra con dosaggio di micronutrienti, film per pacciamatura, sacchi per verdure e tuberi, che non presentano fenomeni di trasudamento, o per altre specifiche applicazioni in cui è richiesta una bassa permeabilità al vapore acqueo.

La permeabilità al vapore acqueo di tale film è di 180 gx30µm/m² per giorno a 38°C e 90% UR.

In un secondo esempio di attuazione dell'invenzione, un poliesametilensebacato avente viscosità intrinseca di 1,3 dl/g viene utilizzato per la preparazione di film e lastre mono- e multi-strato

e per la fabbricazione di contenitori per alimenti e bevande.

A titolo di esempio di confronto è invece menzionato un poliesametileno adipato utilizzato per la preparazione di film aventi permeabilità di 700 $\text{gx30}\mu\text{m}/\text{m}^2$ per giorno a 38°C e 90% UR.

RIVENDICAZIONI

1. Impiego di poliesteri di formula $-[O-(CH_2)_n-OCO-(CH_2)_m-CO]-$ o di copoliesteri comprendenti unità o sequenze di unità di formula $-O-(CH_2)_n-OCO-(CH_2)_m-CO-$, in cui $m+n/2$ è un numero uguale o maggiore di 7, nella preparazione di manufatti in cui è richiesta una permeabilità al vapore acqueo inferiore a $250 \text{ gx}30\mu\text{m/m}^2$ per giorno misurata a 38°C e 90% UR.
2. Impiego secondo la rivendicazione 1, in cui la resina poliestere viene ottenuta mediante policondensazione di acidi bicarbossilici alifatici con 2-22 atomi di carbonio e di dioli con 2-22 atomi di carbonio scelti in maniera tale che la semisomma del numero degli atomi di carbonio riferita all'acido ed al diolo sia uguale o maggiore di 7, preferibilmente di 8, o mediante policondensazione di idrossiacidi, o di lattoni o lattidi corrispondenti, aventi da 7 a 22, preferibilmente da 8 a 22, atomi di carbonio.
3. Impiego secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui il poliestere è scelto tra polinonandiolo sebacato, polidecandiolo sebacato, poliottandiolo azelato, poliottandiolo brassilato e polidecandiolo brassilato.
4. Impiego secondo una qualunque delle precedenti

rivendicazioni, in cui la resina poliestere ha viscosità intrinseca superiore a 0,7 dl/g in cloroformio a 30°C.

5. Impiego secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la resina poliestere è un componente di un blend con amido in presenza di plastificanti dell'amido.

6. Impiego di poliesteri e copoliesteri come definiti nella rivendicazione 1 in applicazioni comprendenti:

- rivestimento per estrusione,
- laminati multistrato con carta, carta/materiale plastico, materiale plastico, alluminio e film metallizzati,
- sacchi per rifiuti organici
- packaging alimentare espanso, e
- film mono- e multi-strato coestrusi, in cui è richiesta una permeabilità al vapore acqueo inferiore a $250 \text{ gx}30\mu\text{m}/\text{m}^2$ per giorno a 38°C e 90% UR.

7. Manufatti utilizzati in impieghi in cui è richiesta una permeabilità al vapore acqueo inferiore a $250 \text{ gx}30\mu\text{m}/\text{m}^2$ per giorno a 38°C e 90% UR ed ottenuti da poliesteri o copoliesteri secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni da 1 a 4.

8. Manufatti secondo la rivendicazione 7, sotto forma di film mono- o multi-strato e dei prodotti da essi ottenuti.

9. Manufatti secondo la rivendicazione 7 nella forma di film estrusi per pannolini, film per pacciamatura agricola, sacchi per terriccio speciale per piante da far crescere in serra, coestrusi formati da uno o più strati, termoformati per il contenimento di cibi ed espansi.

PER INCARICO

Dott. Francesco SERRA
N. 12345/1801/90
(in proprio e per gli altri)

JACOBACCO & PERANI S.p.A.

