



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

DOMANDA NUMERO	101999900773967
Data Deposito	14/07/1999
Data Pubblicazione	14/01/2001

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	D		

Titolo

FILM PLASTICO TERMORETRAIBILE MULTISTRATO CON CARATTERISTICHE BARRIERA

Descrizione della domanda di brevetto per invenzione industriale dal
titolo: Film plastico termoretraibile multistrato con caratteristiche barriera

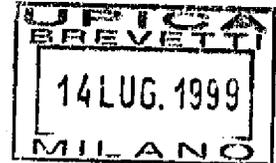
a nome: TECNO COATING ENGINEERING s.r.l.

MI 99 A 0 0 1 5 5 3

con sede in: MARANO TICINO (NOVARA)

inventori designati: ZANELLA Marco, GINI Alessandro, PRANDI Paolo

depositata il con n.



Campo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda un tipo di film plastici termoretraibili multistrato, orientati biassialmente, aventi caratteristiche di barriera ai gas e di elevata resistenza meccanica.

Stato dell'arte

Nel campo dell'imballaggio di prodotti deperibili, alimentari e non, è noto da tempo l'impiego di film plastici termoretraibili costituiti da uno o più strati dei quali almeno uno avente proprietà barriera all'ossigeno.

In tempi recenti si è avuto uno sviluppo enorme del commercio di prodotti attraverso catene di distribuzione e supermercati, in modo particolare di generi alimentari e di cibi pronti all'uso, confezionati in porzioni singole.

Esempi pratici sono costituiti da tutti gli alimenti porzionati e pronti all'uso, sia come prodotti pre-cucinati sia come prodotti da utilizzare crudi come carni, pesce, formaggi, paste alimentari, dolci deperibili ecc.

Gli imballaggi idonei a questo tipo di impiego devono avere le seguenti caratteristiche:

- conservare i prodotti per un certo tempo,
- essere funzionali ed ottenibili con sistemi di confezionamento possibilmente automatici e veloci,
- essere poco costosi,
- consentire la vista del prodotto.

I film termoretraibili barriera hanno tutte queste caratteristiche.

Per es. il film termoretraibile e simmetrico a 3 strati costituito dai copolimeri Etilene - Vinil Acetato (EVA) e Vinile - Vinilidene Cloruro (pvdc) è utilizzato da molti anni soprattutto per il confezionamento industriale di prodotti quali le carni fresche e surgelate, le carni lavorate, gli insaccati in generale, i formaggi, il pollame, il pesce ecc... .

Caratteristiche principali di questo film, solitamente trasformato ed utilizzato in forma di sacchi, sono:

- Barriera all'ossigeno da 15 a 50 ml/24 hr. m2. Atm,
- Barriera al vapor d'acqua minore o uguale ad 1 gr/24 hr. m2.

Entrambi questi dati si riferiscono a spessori totali di circa 35 micrometri.

- Termoretrazione > 35 % a 90°C nei due sensi (longitudinale e trasversale),
- Buona adesione degli strati, il che aumenta la resistenza della saldatura,
- Trasparenza.

Le suddette proprietà conferiscono ai prodotti imballati una lunga conservazione grazie alla barriera ai gas, oltre ad una buona presentazione dovuta alla retrazione del film sul prodotto stesso.

Tali film vengono ottenuti mediante procedimenti noti di coestrusione in più strati e di successiva orientazione bi-assiale con il sistema cosiddetto della doppia o della tripla bolla.

Mediante detto sistema, le molecole del film vengono stirate a caldo e "congelate" in una situazione metastabile. Infatti appena il film viene sottoposto a temperature prossime a quella alla quale è avvenuto lo stiro, la struttura molecolare tende a ritornare allo stato in cui si trovava prima dello stiro stesso, ritraendosi.

E' anche noto che in taluni casi film bi-assialmente orientati con il processo della doppia bolla possono essere anche parzialmente o totalmente stabilizzati per togliere loro almeno una certa percentuale di retrazione lasciando inalterate le migliori caratteristiche meccaniche derivate dallo stiro.

Questo risultato può essere ottenuto in linea mediante riscaldamento controllato del film, per esempio mediante gonfiaggio e riscaldamento opportuno di una terza bolla (processo della tripla bolla). Oppure tale stabilizzazione può essere ottenuta anche fuori linea mediante il passaggio attraverso un apposito forno di stabilizzazione.

Sia la temperatura alla quale il film viene orientato, sia la percentuale di orientazione sono tipiche dei polimeri utilizzati.

La temperatura di orientazione è poi quella alla quale, in fase di applicazione, il film comincia la sua retrazione.

Dal rapporto di orientazione (o rapporto di gonfiaggio della seconda bolla rispetto alla prima X rapporto di stiro longitudinale) dipende invece

in genere la percentuale di retrazione stessa nelle due direzioni, longitudinale (MD) e trasversale (TD).

Normalmente nei casi trattati il rapporto di stiro è simmetrico ed uguale nelle due direzioni MD e TD.

Come detto sopra sia la temperatura di stiro che il rapporto di stiro dipendono dai polimeri utilizzati e dalla loro combinazione nelle diverse strutture.

Per es. nel caso citato del film a 3 strati EVA/PVDC plastificato all'8-10% EVA la temperatura di orientazione è prossima a 60°C ed a questa temperatura il film comincia a retrarre fino a raggiungere il 35-40 % di retrazione attorno a 90°C.

Il rapporto di stiro nei due sensi è di circa 1:4.

Nel caso invece di una struttura monostrato di solo PVDC con la stessa percentuale di plastificante la temperatura di orientazione è di circa 70°C ed il rapporto di stiro è di circa 1:3.

Ciò comporta che il film monostrato di PVDC bi-orientato ha una temperatura di inizio della retrazione più alta rispetto al film con 3 strati con EVA ed una percentuale di retrazione inferiore (Max 30 % a 95°C).

Al fine di migliorare alcune caratteristiche della struttura EVA / PVDC / EVA è stato introdotto un sistema di reticolazione dei polimeri componenti la struttura stessa mediante radiazioni.

E' questo un procedimento normalmente fatto in linea su impianti a doppia bolla che consente di raggiungere su strutture del tipo EVA / PVDC / EVA oppure polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) / Adesivo /PVDC /Adesivo / LLDPE risultati quali:

- maggiore resistenza meccanica (alla puntura e all'abrasione),
- migliori caratteristiche di retrazione,
- elevata resistenza della saldatura.

Per esempio il brevetto americano USP 3,821,182 (William G. Baird et al, Giugno 1974) rivendica il fatto che è possibile migliorare le caratteristiche di termoretrazione di una struttura LLDPE/Adesivo/PVDC/Adesivo/ LLDPE reticolando per mezzo di irraggiamento gli strati di LLDPE. Così facendo si migliorano anche le caratteristiche meccaniche del film stesso.

Il brevetto europeo EP 0 287 403 (Steven B. Garland, Ottobre 1988) rivendica l'ottenimento di una più facile orientabilità per una struttura di pellicola multistrato coestrusa e comprendente come strati esterni LLDPE oppure LDPE (polietilene a bassa densità) e come strato barriera uno strato di PVDC (nome commerciale Saran).

Tale migliore orientabilità è ottenuta per effetto sinergico di una reticolazione fisica degli strati di poliolefine mediante radiazioni ionizzanti combinato con una reticolazione ottenuta per via chimica. La reticolazione (crosslinking) chimica si ottiene aggiungendo agli strati di poliolefine un perossido organico denominato 2,5- dimetil-2,5 bis (terbutil perossi) esano (DBH).

I risultati ottenuti in tal modo sono tali da aumentare la velocità di orientamento del film in fase di processo, il che comporta un evidente incremento della produttività. Come conseguenza indiretta di questo fatto è possibile diminuire la temperatura di retrazione in fase applicativa e/o aumentare la percentuale stessa di retrazione.

Il brevetto europeo EP 0 322 196 (Thomas C. Warren, Dicembre 1988) in modo del tutto analogo rivendica una aumentata velocità di orientamento per una struttura del tipo EVA/Blend di poliolefine quali VLDPE + EBA / PVDC / EVA in cui VLDPE = polietilene lineare a densità molto bassa

EBA = co-polimero Etilene - Butil Acrilato

Tale risultato si ottiene aggiungendo allo strato di poliolefine un agente cosiddetto "pro-rad" (per esempio un Tri - Allyl Cianurato TAC) e sottoponendo la struttura stessa a radiazioni ionizzanti.

In tempi recenti i polimeri a base vinilica (PVC e PVDC) vengono progressivamente sostituiti da altri polimeri soprattutto nel confezionamento di generi alimentari.

Il brevetto australiano AU A 46149/93 (Solomon Bekele, Settembre 1993) riguarda una struttura coestrusa di film termoretraibile barriera del tipo:

EVA+LLDPE/LLDPE+EVA/Adesivo/EVOH/Adesivo/LLDPE+EVA/EVA+LLDPE

Solitamente le pellicole a base di solo EVOH non sono orientabili con il sistema della doppia bolla o lo sono in misura minima con rapporti di stiro non superiori ad 1:2.5 (dipendentemente dal tipo di EVOH considerato).

Il brevetto rivendica il fatto che utilizzando questo tipo di struttura è possibile ottenere un rapporto di espansione compreso fra 1:3 e 1:4 in entrambe le direzioni MD e TD (longitudinale e trasversale) e comunque tale che il prodotto MDXTD è pari a 12.

Ciò comporta l'ottenimento di una percentuale di retrazione pari a quella del PVDC e le stesse proprietà barriera accompagnate dall'assenza di composti clorurati.

Polimeri barriera alternativi all'EVOH sono le poliammidi (PA) disponibili in diverse tipologie e morfologie. In genere le caratteristiche barriera delle PA sono leggermente inferiori a quelle dell'EVOH.

Il brevetto statunitense USP 5,077,109 (Stanley Lustig et al., Marzo 1990) prevede una struttura del tipo:

LLDPE / Adesivo / PA / Adesivo / LLDPE

in cui il PA è un Nylon amorfo del tipo 6I/6T. La novità consiste nel fatto che risulta possibile coestrudere ed orientare in bolla due polimeri diversi quali PA e LLDPE dei quali la Poliammide ha una temperatura di transizione vetrosa (Tg) pari a 127°C quindi più elevata dello stesso punto di fusione del Polietilene lineare a bassa densità che fonde a circa 120°C.

Il prodotto è però reticolato mediante irraggiamento prima dello stiro.

Tuttavia è noto che si incontrano grandi difficoltà nell'orientare con il sistema della doppia bolla strutture multistrato composte da polimeri aventi punti di fusione molto diversi fra loro. Per questo motivo nel brevetto soprariportato è prevista la reticolazione mediante irraggiamento. E' chiaro che l'introduzione di questa tecnica comporta complicazioni notevoli per l'apparecchiatura e per il processo.

Inoltre è da notare che le Poliammidi hanno un rapporto di stiro inferiore a 1:4 mentre, per molti impieghi è sentita l'esigenza di disporre di film

aventi elevate proprietà barriera ai gas ed aventi un più elevato rapporto di stiro.

Sommario

Ora è stato trovato che i problemi della tecnica nota vengono superati mediante il film plastico termoretraibile multistrato con caratteristiche barriera, della presente invenzione in cui i vari strati sono disposti secondo la struttura A/B/C/D/C/B/A, il quale è caratterizzato dal fatto che:

- lo strato centrale D è costituito da una resina poliammidica cristallina ad elevata barriera ai gas oppure da una miscela di poliammidi amorge e co-poliarmmidi;
- gli strati C sono costituiti da resine estrudibili adesivizzanti;
- gli strati B sono costituiti da una miscela di co- e ter-polimeri di polipropilene oppure da una miscela di LLDPE con altre alfa-olefine oppure con EVA e
- gli strati A sono costituiti da una miscela di co- e ter-polimeri di polipropilene o da miscele di questi di diverso tipo rispetto agli strati B, con opportuni additivi, detta struttura potendo essere ridotta a cinque strati mediante eliminazione degli strati B, oppure portata a nove strati inserendo fra A e B uno strato A' avente la composizione polimerica di A.

Detto film è ottenuto mediante coestrusione e stiro del tubolare primario in senso longitudinale ed in senso trasversale con il procedimento della doppia bolla.

Il film ottenuto, se sottoposto a riscaldamento ad una temperatura prossima a quella dello stiro, tende a ritornare alle dimensioni originali.

Ora abbiamo sorprendentemente trovato che un film avente una struttura del tipo sopra illustrato, ottenuto con il procedimento descritto, dà luogo ad un prodotto facilmente orientabile, con una percentuale di stiro e quindi di retrazione inaspettatamente elevata rispetto a prodotti simili.

Tale film ha inoltre proprietà barriera ai gas ed elevata resistenza meccanica.

Queste caratteristiche sono ottenute senza che sia necessario sottoporre il tubolare primario a radiazioni ionizzanti che ne provocano la reticolazione. Grazie alle caratteristiche del prodotto, tale pellicola può essere utilizzata sia in forma di film per avvolgere gli oggetti sia sotto forma di sacco saldato.

In entrambi i casi tale pellicola in fase di confezionamento involupperà l'articolo da imballare proteggendolo per le sue prerogative di barriera all'ossigeno e di resistenza meccanica.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La forma preferita di struttura del film termoretraibile multistrato con caratteristiche barriera secondo la presente invenzione è del tipo simmetrico a sette strati così disposti: A/B/C/D/C/B/A.

Lo strato D è costituito da poliammidi e forma lo strato barriera; gli strati C sono costituiti da polimeri adesivizzanti; gli strati B sono costituiti da una miscela di co- e ter-polimeri di polipropilene oppure da una miscela di LLDPE con altre alfa olefine o con EVA; gli strati A sono costituiti da

una miscela di co- e ter-polimeri di polipropilene diversa rispetto agli strati B, con opportuni additivi.

Una struttura alternativa a nove strati può essere costituita da A/A'/B/C/D/C/B/A'/A in cui A' rappresenta un materiale corrispondente ad A, ma non contenente gli additivi che sono generalmente necessari in uno strato di superficie (per esempio agenti scivolanti, antistatici, anticondensa ecc.).

Lo strato centrale D è costituito preferibilmente da un tipo di Poliammide particolare nota sotto il nome di Nylon MXD6 prodotta dalla Società Mitsubishi Chemical. Trattasi di una resina poliammidica cristallina con proprietà di elevata barriera all'ossigeno anche in presenza di umidità. L'MXD6 ha una temperatura di fusione di 243°C.

Alternativamente lo strato D può essere costituito da miscele di Poliammidi amorfe e co-poliamicidi aventi temperatura di fusione compresa fra 230 e 240°C.

Gli strati intermedi ed esterni A e B sono costituiti da due diverse miscele di co- e ter-polimeri di PP aventi generalmente una temperatura di fusione compresa fra 135 e 140°C.

Alternativamente gli strati B possono essere costituiti da LLDPE da solo o in miscela con altre alfa - olefine o con EVA. La temperatura di fusione dell'LLDPE è in tal caso di circa 120°C.

Gli strati C sono costituiti da miscele di resine estrudibili che hanno la caratteristica di legare fra loro polimeri diversi (adesivizzanti). Il punto di fusione di queste resine è di solito vicino a quello di almeno uno dei due

polimeri da legare fra loro. In particolare gli adesivi usati hanno temperatura di fusione di circa 130°C.

Una struttura alternativa comprende cinque strati del tipo A/C/D/C/A, in cui A, C e D hanno il significato sopra definito. Il tecnico esperto del campo sa che in genere è estremamente difficoltoso orientare con il sistema della doppia bolla film multistrato composti da polimeri aventi punti di fusione molto diversi fra di loro così come nel caso presente.

Dalla tecnica nota si sa inoltre che le Poliammidi hanno un rapporto di stiro inferiore a 1:4.

Il procedimento per ottenere il film secondo l'invenzione consiste nell'estrudere un tubolare primario costituito dai vari strati, nel raffreddarlo all'uscita dalla testa di estrusione con acqua e successivamente riscaldarlo in appositi forni con elementi riscaldanti a radiazioni infrarosse. Raggiunta una determinata temperatura il tubolare viene gonfiato con aria compressa e stirato in due direzioni : in senso longitudinale o senso macchina (MD) per effetto dello stiro indotto da due coppie di traini che girano a diversa velocità a monte e a valle della bolla stessa e in senso trasversale (TD) per effetto del gonfiaggio del tubolare stesso a dimensioni maggiori (seconda bolla).

Il rapporto di stiro, sia in senso longitudinale che in senso trasversale è compreso fra 1:5 e 1:6.

Lo spessore del tubolare primario è compreso fra 300 e 1300 μ e lo spessore del film finito è compreso fra 15 e 50 μ con un rapporto degli spessori nella struttura A/B/C/D/C/B/A corrispondente a:

A compreso fra 10 e 30 %, B compreso fra 10 e 30 %, C compreso fra 5 e 10 % e D compreso fra 5 e 30%.

Noi abbiamo inaspettatamente trovato che i film secondo la presente invenzione possono essere facilmente orientati su un impianto a doppia bolla dando così luogo a film con elevate caratteristiche di barriera ai gas, di termoretrazione e di resistenza meccanica.

Tipici rapporti di stiro per detti film sono superiori a 1 : 5 in entrambe le direzioni, longitudinale e trasversale. E questi risultati sono raggiunti senza che sia necessario sottoporre il tubolare primario ad irraggiamento per ottenere una adeguata reticolazione delle molecole.

Come è noto ai tecnici del settore gli effetti principali della reticolazione sono:

- sul tubolare primario l'effetto di facilitarne lo stiro e di stabilizzare la seconda bolla anche a basse temperature di orientazione, aumentando la retrazione del film;
- sul film finito l'effetto di accrescerne la resistenza meccanica in generale, ed in modo particolare la resistenza alla puntura e alla lacerazione.

In modo particolare noi abbiamo trovato che un film basato sulla coestrusione dei seguenti polimeri: Terpolimero di PP / Miscela di copolimero e di terpolimero di PP/Adesivo / Nylon MXD6 / Adesivo / Miscela di copolimero e di terpolimero di PP / Terpolimero di PP, biassialmente orientato con il sistema della doppia bolla, mostra elevate caratteristiche di retrazione, buona resistenza meccanica, in particolare alla puntura ed alla lacerazione, con valori perfino superiori ai film

irradiati e buone proprietà di barriera all'ossigeno. In particolare gli alti valori di retrazione sono determinati dal fatto che suddetto film consente rapporti di stiro > 5 , inusitati per un prodotto contenente Poliammide. Inoltre, secondo la tecnica nota un'adeguata resistenza alla puntura ed alla lacerazione, come richiesta in svariate applicazioni, viene ottenuta solamente mediante reticolazione del film per irraggiamento.

Nella presente descrizione, con il termine di co-polimero di Polipropilene (EPC) definiamo un polimero di Polipropilene modificato con gruppi di etilene posti casualmente nella struttura (random) mediante processo di catalisi del tipo Ziegler Natta. La percentuale dei gruppi etilenici è compresa fra 2 e 6. Caratteristiche principali di questo tipo di EPC sono:

- densità compresa fra 0.895 e 9.0 g/cm³,
- melt index compreso fra 5 e 6 g/10 min (230°C/2.16kg),
- temperatura di fusione compresa fra 130 e 135°C.

Tipi di EPC sono per esempio il Moplen EP 2 C 37 F (Montell) e l'Eltex P KS 400 (Solvay).

Con il termine di ter-polimero di Polipropilene (EPB) definiamo un prodotto ottenuto dalla polimerizzazione di Propilene con quantitativi minori di Etilene e Butene-1. Tale procedimento può essere effettuato in fase gassosa o per mezzo di catalisi che porta alla preparazione di un prodotto cosiddetto "catalloy". Caratteristiche tipiche di un terpolimero

EPB sono:

- densità compresa fra 0.890 e 0.895 gr/cm³,
- melt index compreso fra 5 e 5.5 gr/10 min. (230°C / 2.16kg),
- temperatura di fusione circa 135°C,

Tipi di EPB sono per esempio l'Adsyl 5 C 37 F (Montell) e l'Eltex P KS 300 (Solvay).

Con il termine Poliammide si intendono sia polimeri che comprendono unità ripetitive derivate da monomeri, come il caprolattame, che polimerizzano formando la Poliammide stessa (monomeri CONH), sia co-polimeri derivati dalla co-polimerizzazione del caprolattame stesso con un co-monomero che, se polimerizzato da solo non dà luogo alla formazione di poliammide.

Un tipo particolare di poliammide è costituito da Nylon MXD6, resina cristallina prodotta per policondensazione di Meta-Xylene Diamina (MXDA) con acido adipico.

Il Nylon MXD6 (tipo 6007) che ha densità 1.22 g/cm³, temperatura di transizione vetrosa di 75°C, temperatura di fusione di 243°C, è prodotto da Mtsubishi.

Un altro tipo di Poliammide è il co-polimero PA 6/66 contenente poliammide amorfa, semiaromatica. Questa è ottenuta inserendo nelle molecole delle poliammidi al posto dei segmenti lineari (CH₂), dei segmenti più complessi (per es. Acidi ter- o isoftalici oppure diammidi cicliche). Caratteristica saliente di questa poliammide è quella di non essere igroscopia. Un marchio di co-poliammide 6/66 è l'Ultramid C 35 F Q 90 (BASF) avente densità 1.120 g/cm³ e temperatura di fusione di 195°C.

Un altro tipo di Poliammide di tipo amorfo è il Nylon 6 I / 6 T ottenuta per condensazione della esametilen diamina, l'acido tereftalico e l'acido

isoftalico in modo tale che dal 65 all'80% delle unità polimeriche sono derivate dall'esametilene isoftalamide.

Principali caratteristiche del Nylon 6 I / 6 T sono uno stato prevalentemente amorfo, bassa igroscopicità e una "melt strength" elevata, il che ne consente l'orientamento in un ampio campo di condizioni di lavoro.

Un marchio di PA 6 I / 6 T è il Selar PA 3426 (Du Pont) con densità 1.19 g/cm³ e temperatura di transizione vetrosa di 127°C.

Con il termine co-polimero etilene alfa-olefine ci si riferisce a co-polimeri dell'etilene con una o più alfa-olefine di tipo compreso fra C4 e C12, scelto preferibilmente nel gruppo che comprende co-polimeri lineari o ter-polimeri dell'etilene con 1-butene, 4 metil-1-pentene, 1-esene o 1-ottene. In modo particolare si utilizza un polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) con comonomero C8 e con densità compresa fra 0.915 e 0.925 g/cm³.

Marchi commerciali di questo prodotto sono Dowlex NG 5056 (Dow Chemical) e Clearflex FG 368 (Polimeri Europa) entrambi con melt index 1 g/10 min (190°C/2.16kg).

Sono da intendersi polietileni lineari a media densità LMDPE quelli aventi densità compresa fra 0.926 e 0.941 g/cm³, mentre si intendono con polietileni lineari a molto bassa densità VLDPE quelli con densità inferiore a 0.915 g/cm³.

La terminologia sopra utilizzata include anche i polietileni lineari cosiddetti "metalloceni", ottenuti mediante un processo di polimerizzazione cosiddetto "single site" o a geometria limitata.

Con il termine di co-polimero etilene vinil-acetato (EVA) si intende un co-polimero formato da monomeri di etilene e di vinil acetato nel quale le unità di etilene sono in quantità maggiore. Solitamente si usa un copolimero con una percentuale di vinilacetato compresa fra 9 e 15 %, densità 0.93 g/cm³, melt index fra 2 e 5 g/10min e punto di fusione fra 95 e 105°C.

Un tipo di EVA utilizzato è Elvax 3135 X (Du Pont).

Con il termine di resine ionomeriche si intendono co-polimeri ottenuti da etilene e acido acrilico. I legami polari riducono la cristallizzazione e portano ad una reticolazione ionica.

Un tipo commerciale di resina ionomerica è il Surlyn 1652 (Du Pont) avente melt index 5.2 gr/10 min (190°C / 2.16 kg) e temperatura di fusione di 100°C.

Con il termine di resine adesivizzanti si intendono polimeri estrudibili che per le loro caratteristiche polari tendono a legarsi ad altri tipi di polimeri.

In modo particolare si impiegano:

EAA (etilenealchil acrilato) co-polimero nel quale l'etilene costituisce la parte preponderante rispetto all'alchil acrilato,

EEA (etilene etil acrilato),

EBA (etilene butil acrilato),

EMA (etilene metil acrilato).

Preferibilmente viene utilizzata una resina del tipo EMA avente il nome commerciale di Nucrel 1202 HC contenente il 12% di acido metacrilico, melt index 1.5 (190°C / 2.16kg) e punto di fusione a 99°C (Du Pont). In alternativa è possibile usare come adesivo il tipo Admer QB 520 (Mitsui

Chemical) avente melt index 1.8, densità 0.90 e temperatura di fusione 160°C.

Con il termine di "antibloccante" si intende un tipo di additivo, che aggiunto al polimero di base presente negli strati superficiali, ne facilita lo scorrimento a contatto con superfici esterne. Serve quindi in fase applicativa del prodotto a renderlo sufficientemente scorrevole sulle macchine che utilizzano il film stesso.

Un prodotto molto diffuso allo scopo è la silice amorfa micronizzata con dimensione delle particelle < 5 µ.

Vengono utilizzate le cosiddette miscele madri o master batches nei quali detta silice è dispersa in un polimero di base idoneo a disperdersi nel polimero che si vuole additivare. Resine base sono solitamente delle poliolefine con alto valore di melt index.

In particolare un masterbatch antibloccante utilizzato è il tipo AB 6001 (Constab) che può essere disperso su matrice di PP oppure di LDPE in ragione di circa il 5% in peso.

Con il termine di "scivolante" si intende un tipo di additivo, che aggiunto in strati superficiali o interni ne aumenta la scivolosità in particolare sulle superfici metalliche.

Sono particolarmente efficaci alcune ammidi quali l'ammide erucica che ha la tendenza a migrare alla superficie del prodotto finale e che pertanto può essere additivata negli strati più interni. Anche in questo caso il principio attivo viene disperso in master batch su resine base poliolefiniche.

Come master batch scivolante è stato utilizzato il tipo GL 5005 (Constab) disperso su matrice di LDPE o PP.

Il film secondo la presente invenzione è costituito da una struttura coestrusa a più strati, retraibile a caldo, saldabile, con buone caratteristiche ottiche di trasparenza e di brillantezza e di buona adesione degli strati stessi. Queste proprietà, la cui elencazione non è da ritenersi limitativa, connotano in modo particolare un film idoneo all'imballaggio di prodotti alimentari in quanto soddisfa le seguenti caratteristiche che sono normalmente richieste per questo impiego:

- protezione dall'ambiente circostante
- bassa trasmissione di ossigeno e di vapor d'acqua
- resistenza meccanica dell'involucro alla lacerazione ed all'azione di oggetti acuminati
- saldabilità della confezione
- resistenza della saldatura
- buona presentazione del prodotto imballato

Grazie a queste caratteristiche, il film dell'invenzione può essere vantaggiosamente impiegato per il confezionamento di prodotti alimentari e non oppure può essere trasformato in sacchi.

A scopo illustrativo dell'invenzione vengono riportati i seguenti esempi.

ESEMPIO N. 1

Usando il processo della doppia bolla è stato prodotto un film coestruso, biassialmente orientato con sette strati, rispettivamente A/B/C/D/C/B/A, termoretraibile e con caratteristiche barriera.

Lo strato centrale barriera (D) era costituito da resina poliammidica cristallina del tipo Nylon MXD6 prodotto da Mitsubishi Chemical avente temperatura di fusione di 243°C.

A partire dall'esterno la stratificazione era così composta.

In superficie veniva posto uno strato (A) di ter-polimero di polipropilene (PP) del tipo Eltex KS 300 (Solvay) con l'aggiunta di 1% in peso di master batch AB 6001 pp.

Nello strato sottostante (B) una miscela così composta: 48% di terpolimero di PP Eltex KS 300, 48% di copolimero di PP Eltex KS 467 (Solvay), 3% di scivolante tipo GL 5005 pp (Constab), 1% di antibloccante AB 6001 pp (Constab).

I due strati adesivi (c) compresi fra gli strati intermedi e quello centrale barriera erano costituiti da una miscela di 70% di EVA tipo Elvax 3135 AX (Du Pont) con 30% di EMA tipo Nucrel 1202 (Du Pont).

Il rapporto degli spessori nella struttura simmetrica A/B/C/D/C/B/A era così ripartito: A 25% B 10%, C 5%, D 20%.

Per la preparazione del film veniva utilizzato un impianto a 5 estrusori con la distribuzione così ripartita:

- Estrusore N° 1 = Strato A interno,
- Estrusore N° 2 = Entrambi gli strati B,
- Estrusore N° 3 = Entrambi gli strati C,
- Estrusore N° 4 = Strato D barriera,
- Estrusore N° 5 = Strato A esterno.

Le temperature di lavorazione erano da 190 a 200°C sugli estrusori 1, 2, 3 e 5 e da 250 a 260°C sull'estrusore 4. Sulla testa di coestruzione la

temperatura impostata andava da 245 a 235°C. L'acqua di raffreddamento del tubolare primario aveva una temperatura di circa 35°C. La temperatura nelle 5 zone del tunnel di orientazione andava da 270 a 425°C.

Lo spessore del tubolare primario era di circa 750 μ . I rapporti di stiro del tubolare in fase di orientazione erano 1 : 5.5 in direzione longitudinale, 1 : 5.5 in direzione trasversale. Il film finito aveva uno spessore totale di circa 25 μ .

Le caratteristiche sono riportate in Tabella 1, nella quale sono riportate anche le caratteristiche degli esempi da 2 a 11.

ESEMPIO N. 2

E' stato ripetuto l'esempio 1 sostituendo negli strati A al terpolimero la stessa miscela degli strati B con rapporto modificato (70/30) fra terpolimero (Eltex KS 300) e copolimero (Eltex KS 467).

ESEMPIO N. 3

E' stato ripetuto l'esempio 1 sostituendo gli strati B con una miscela LLDPE/EVA (90/10).

ESEMPIO N. 4 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 3 sostituendo gli strati A con una miscela LLDPE/EVA (90/10).

ESEMPIO N. 5

E' stato ripetuto l'esempio 1 impiegando per gli strati C l'adesivo Admer QB520 (Mitsui).

ESEMPIO N. 6

E' stato ripetuto l'esempio 1 impiegando per lo strato centrale barriera D una miscela costituita da PA 6/66 (copolimero) / PA 6 / 6T (amorfo) / Ionomero (Surlyn) in rapporto 70/20/10.

ESEMPIO N. 7

Film a 5 strati A/B/C/B/A così composto:

Strato A: ter-polimero PP KS 300,

Strato B: Adesivo composto da EVA/Nucrel (70/30),

Strato C: Poliammide tipo MXD 6,

Strato B: Adesivo composto da EVA/Nucrel (70/30),

Strato A: ter-polimro PP KS 300.

ESEMPIO N. 8

E' stato ripetuto l'esempio 7 impiegando per lo strato A una miscela ter-co-polimero KS 300/KS 467 (70/30).

ESEMPIO N. 9 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 8 impiegando per lo strato A una miscela LLDPE/LDPE (90/10).

In questo caso i rapporti di stiro del tubolare in fase di orientazione biassiale sono risultati di 1:4.5 in senso longitudinale (MD) e di 1: in senso trasversale (TD).

ESEMPIO N. 10

E' stato ripetuto l'esempio 7 impiegando per lo strato B l'adesivo Admer QB520 (Mitsui).

ESEMPIO N. 11

E' stato ripetuto l'esempio 7 impiegando per lo strato C una mescolà PA 6/66 copolimero / PA 6I/6T poliammide amorfa/onomero, in rapporto 70/20/10.

TABELLA 1

Caratteristica	Unità di misura	Esempio N° 1 7 strati	Esempio N° 2 7 strati	Esempio N° 3 7 strati	Esempio N° 5 7 strati	Esempio N° 6 7 strati	Confronto N° 4 7 strati
Spessore	μ	25	25	25	25	25	25
Rapporto di stiro	MD	1:5.2	1:5.0	1:4.8	1:5.2	1:5.4	1:4.8
	TD	1:5.6	1:5.3	1:5.0	1:5.6	1:5.5	1:4.6
Carico rottura	MPa	110	115	98	109	112	94
Allungamento rottura	%	75	66	80	75	74	86
Resistenza lacerazione	g	13	8	11	12	12	11
Resistenza saldatura	g/cm	1150	1180	1060	1140	1140	910
Pemeabilità	ml/24hr. M2.bar	24	28	29	25	25	32
Retrazione	% 120°C	58	50	52	57	58	52
Haze	%	2.8	2.9	3.1	2.9	3.0	3.6
Gloss		90	88	90	90	90	82

TABELLA 1 (Continuazione)

Caratteristica	Unità di misura	Esempio n. 7 5 strati	Esempio n. 8 5 strati	Esempio n. 10 5 strati	Esempio n. 11 5 strati	Confronto n. 9 5 strati
Spessore	μ	25	25	25	25	25
Rapporto di stiro	MD TD	1:5.1 1:5.4	1:4.9 1:5.1	1:5.0 1:5.4	1:5.3 1:5.3	1:4.7 1:4.5
Carico di rottura	MPa	114	120	113	110	92
Allungamento rottura	%	78	69	79	80	88
Resistenza lacerazione	g	13	8	12	13	10
Resistenza saldatura	g/cm	1130	1150	1120	1120	920
Permeabilità O ₂	ml/24 m ² .bar	24	28	25	23	32
Retrazione	% 120°C	60	51	58	59	52
Haze	%	2.7	2.9	2.8	2.9	3-5
Gloss		90	87	90	90	81

RIVENDICAZIONI

1. Film plastico termoretraibile multistrato con caratteristiche barriera in cui i vari strati sono disposti secondo una struttura del tipo A/B/C/D/C/B/A,

caratterizzato dal fatto che:

- lo strato centrale D è costituito da una resina poliammidica cristallina oppure da una miscela di poliammidi amorfe e co-poliarmmidi aventi caratteristiche di elevata barriera ai gas;
- gli strati C sono costituiti da resine estrudibili adesivizzanti;
- gli strati B sono costituiti da una miscela di co- e ter-polimeri di polipropilene oppure da una miscela di LLDPE con altre alfa-olefine oppure con EVA, e
- gli strati A sono costituiti da una miscela di co- e ter-polimeri di polipropilene o da miscele di questi di diverso tipo rispetto agli strati B, detta struttura potendo essere ridotta a cinque strati mediante eliminazione degli strati B, oppure portata a nove strati inserendo fra A e B uno strato A' avente la composizione polimerica di A.

2. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto strato centrale D è costituito da poliammide cristallina Nylon MXD6 avente temperatura di fusione di 243°C.

3. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto strato centrale D è costituito da una miscela di poliammidi amorfe e copoliarmmidi avente temperatura di fusione compresa fra 230 e 240°C.

4. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti strati A e B sono costituiti da due differenti miscele di co- e terpolimeri di polipropilene aventi una temperatura di fusione compresa fra 135 e 140°C.
5. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti strati B sono costituiti da LLDPE oppure da miscele di LLDPE in miscela con altre alfa-olefine o con EVA.
6. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che dette resine estrudibili adesivizzanti degli strati C sono costituite da polimeri scelti dal gruppo comprendente etilenealchil acrilato, etilene etil acrilato, etilene butil acrilato ed etilene metilacrilato.
7. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il suo spessore è compreso fra 15 e 50 μ in cui lo spessore dello strato A è compreso fra 10 e 30%, lo spessore dello strato B è compreso fra 10 e 30%, lo spessore dello strato C è compreso fra 5 e 10% e lo spessore dello strato D è compreso fra 5 e 30%.
8. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il rapporto di stiro, sia in senso longitudinale che in senso trasversale, è compreso fra 1:5 e 1:6.
9. Film secondo la rivendicazione 1, atto ad essere utilizzato direttamente per il confezionamento di prodotti alimentari e non, oppure ad essere trasformato in sacchi.

(PIC/lm)
Pic

AP