



CH 688 683 A5



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

ISTITUTO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑪ CH 688 683 A5

⑤① Int. Cl.⁶: B 32 B 027/32
A 61 L 002/26
B 65 D 030/02
A 61 J 001/10

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑳ Numero della domanda: 03771/93

㉔ Data di deposito: 17.12.1993

㉔ Brevetto rilasciato il: 15.01.1998

㉔ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.01.1998

㉔ Titolare/Titolari:
Bieffe Medital S.A., Via Serafino Balestra 27,
6900 Lugano (CH)

㉔ Inventore/Inventori:
Lambert, Philippe, Montagnola (CH)
Buzio, Pierpaolo, Novara (IT)

⑤④ **Film a più strati coestrusi per contenitori di fluidi sterilizzabili.**

⑤⑦ Il film flessibile a più strati coestrusi per la fabbricazione di sacche di liquidi da sterilizzare con vapore a circa 121°C, comprende almeno tre strati in (copolimeri poliolefinici, almeno uno di detti strati, quello centrale comprende (co)-poliolefine a punto di fusione inferiore a 121°C («non-ritortabili»), gli strati interno ed esterno essendo in poliolefine «ritortabili». Lo strato centrale comprende, almeno in parte, materiale poliolefinico rigranulato.



CH 688 683 A5

Descrizione

La presente invenzione concerne film a più strati coestrusi per la fabbricazione di contenitori di fluidi richiedenti un trattamento di sterilizzazione con vapore, ad esempio in autoclave a circa 121°C o più.

Le strutture coestruse secondo il trovato sono basate esclusivamente su materiali poliolefinici privi di alogeni, in particolare cloro, quali i polimeri ad esempio del propilene ed etilene ed i rispettivi copolimeri con quantità minoritarie di alfa-olefine e/o elastomeri. Caratteristicamente esse sono prive di materiali adesivi in particolare di adesivi aromatici e di poliolefine graffate con anidride maleica, usati come resine di collegamento.

È nota e disponibile in commercio una vastissima gamma di film di base che per comodità raggruppiamo nelle seguenti due classi.

I – film monostrati di copolimeri etilene-butilene con densità inferiore a 0,9, che sono soffici, elastici e molto trasparenti. Il loro punto di fusione è però inferiore a 100°C; essi sono appiccicosi anche a temperatura ambiente ed il coefficiente di attrito è ben al di sopra dei valori accettabili nei processi di formatura e riempimento di sacche, così detti FFS-form-fill-seal. L'attrito può essere ridotto con l'aggiunta di un agente scivolante come le ammidi ad alto peso molecolare (erucammide – oleammide – sterammide ecc) in forte concentrazione ma a detrimento della chiarezza del film monostrato.

II – film monostrato fatti con poliolefina termoplastica direttamente da reattore quale quella ottenuta con tecnologia HIMONT CATALLOY (terpolimeri di propilene, etilene e gomme etilene-propilene prodotti in una serie di reattori) che sono soffici e generalmente chiari e che possono essere resi resistenti al trattamento di sterilizzazione con una selezione accurata del loro grado. Tuttavia essi sono appiccicosi anche a temperatura ambiente e solo alti livelli di agenti scivolanti ne ridurrebbero l'attrito al punto da renderli processabili in apparecchiature FFS ma a scapito della chiarezza del film. Inoltre allorché sono immagazzinati per un certo tempo questi film sfioriscono poiché i componenti a basso peso molecolare migrano in superficie.

Pertanto si può affermare che i film monostrato dei gruppi I e II hanno la sofficità richiesta per fare sacche di fluidi sterilizzati ma il trattamento di sterilizzazione a 121°C o più ne fa un prodotto inaccettabile. Per semplicità possiamo perciò dire che questi materiali sono sì soffici ma non sono sterilizzabili («retortable»).

Per la soluzione di questo problema sono state perciò avanzate moltissime proposte fra le quali ci si limita a segnalare le seguenti.

Il brevetto US n° 4 326 574 (BIEFFE/SAFTA) insegna che laminati tripli di polipropilene (PP), poliammide (PA) e polietilene (PE) sono adatti per sacche di soluzioni parenterali sterilizzate con vapore; tuttavia queste strutture non sono puramente poliolefiniche ma contengono poliammidi e adesivi basati su composti aromatici e non possono essere ri-granulate in compounds chiari perfettamente compatibili.

Il brevetto US n° 4 674 845 (Grace) indica che strutture coestruse basate su poliammidi possono essere usate per l'imballaggio di soluzioni sterili però ad esse si applicano le limitazioni riferite a proposito del suddetto brevetto US 4 326 574.

Il brevetto US n° 4 273 386 (Grace) indica che in una delle sue forme di realizzazione si può usare un film puramente poliolefinico però non senza uno strato adesivo polimerico che non è strettamente poliolefinico (poliolefina innestata con anidride maleica).

I brevetti US n° 4 323 477, n° 4 488 154 e n° 4 558 042 (Grace) menzionano in certe realizzazioni film poliolefinici contenenti etilene vinil acetato (EVA) e/o etilene metacrilato (EMA) però questi copolimeri dell'etilene sono acidi e inducono una caduta del pH nella soluzione; come nel caso del brevetto 4 488 154, si raccomanda l'impiego di un carbonato di metallo alcalino. I brevetti US n° 4 857 409, n° 4 699 832 (corrisp. a EP 165 791) e n° 4 469 261 (corrisp. a EP 358 465) (Exxon Chemical) insegnano che una struttura poliolefinica multistrato contenente nel suo nucleo una grossa proporzione di una gomma (EPDM, terpolimero etilene-propilene-diene; EPR, gomma etilene propilene, gomma butile, PIB, ecc.) può essere usata per imballare soluzioni parenterali.

Però la miscela gomma-poliolefine deve essere omogeneizzata a fusione e porta ad un compound a due fasi che non è una miscela strettamente compatibile. In effetti si verifica uno sbiancamento da stress allorché la struttura è piegata. Il brevetto US n° 4 778 697 (ANCC/Baxter) indica che una struttura pluristrato consistente di una miscela di due poliolefine con un elastomero in uno degli strati può essere usata per soluzioni parenterali; non indica però che si possono usare strutture consistenti esclusivamente di polimeri provenienti direttamente da reattori. I brevetti US n° 4 528 220 (Shell) e n° 4 536 549 (EL PASO) insegnano altresì che mescole di due poliolefine possono essere usate per imballare soluzioni intravenose, però non indicano che resine pure da reattore possono essere usate per ciascun strato delle strutture pluristrato. Infine il brevetto US n° 4 210 686 (Baxter) insegna l'impiego possibile di una struttura poliolefinica multistrato contenente nel suo nucleo una forte proporzione di gomma di copolimero stirenico a blocchi (SEBS).

Nessuno di questi documenti dell'arte nota indica perciò che materiali puramente poliolefinici possono essere usati come strati separati in una struttura coestrusa. Abbiamo sorprendentemente trovato che allorché si incapsulano resine non sterilizzabili (come strato centrale B) tra due strati di poliolefine sterilizzabili (come strati interno A ed esterno C) la risultante struttura ABC – in cui B è la poliolefina morbida non sterilizzabile ad esempio dei gruppi suddetti I e II – è: – 1) chiara, nella misura in cui gli strati A e

C sono fatti con poliolefine chiare ed esiste una perfetta compatibilità di viscosità tra A e B e B e C; – 2) robusta: – l'assenza di adesione tra strati è il risultato dell'alta appiccicosità della poliolefina morbida non sterilizzabile: l'alta appiccicosità influenzava negativamente il film nostrato I e II ma influenza positivamente la struttura coestrusa secondo il trovato: non sono necessari agenti adesivanti; -- 3) sterilizzabile: – anche se lo strato B è in uno stato fuso nel corso della sterilizzazione esso è sopportato dagli strati resistenti al calore A e C; – 4) basso attrito – essendo l'attrito una proprietà superficiale, esso è determinato dalle caratteristiche delle resine in A e C e non da quelle in B.

Le caratteristiche delle pellicole composite coestruite secondo il trovato sono recitate nelle rivendicazioni. In una forma di realizzazione la struttura completamente poliolefinica consiste di tre strati: – 1) uno strato interno A) ed uno strato esterno C) fatto con una poliolefina sterilizzabile rappresentata da un polimero del propilene o copolimeri del propilene con proporzioni minoritarie di etilene, butilene o elastomero; da un copolimero dell'etilene con quantità minoritarie di alfaolefine aventi almeno sei atomi di carbonio; dette poliolefine essendo eventualmente mescolate con una proporzione minoritaria di elastomeri quali i copolimeri a blocchi dello stirolo (SEBS – SIS – SBS), gommabutilene, PIB, EPDM; – 2) almeno uno strato interno (B) consistente di un materiale amorfo soffice avente un punto di fusione inferiore alla temperatura di sterilizzazione – quale un copolimero etilene-butilene a densità inferiore a 0,9, una poliolefina termoplastica o una miscela di questi prodotti con una poliolefina sterilizzabile e/o un elastomero del tipo elencato in 1).

Le rifiniture dei bordi o cimose riciclate e rigranulate dal film o nel corso del processo di formatura delle sacche possono essere riutilizzate in uno degli strati (B e/o D) come prodotti puri o in mescole con i polimeri suddetti.

Le sacche CC (fig. 3) possono essere fabbricate con varie tecniche di termosaldatura (a barra calda, impulsi di calore, coltello caldo) e di saldatura ultrasonora, che uniscono un lato qualsiasi (LA, ST) del film multistrato coestruso a se stesso o/e ai pezzi stampati («access ports» o valvola VA) che sono impiegati per riempire/drenare il contenuto della sacca o per aggiungervi un'altro prodotto.

Vantaggiosamente le sacche formate con film coestruso secondo il trovato possono essere facilmente ridotte in cenere poichè la combustione di tutti i componenti della resina è esotermica e non sprigiona fumi tossici clorurati.

La rifinitura dei bordi o cimose prodotte nell'estrusione del film o nel processo di imballaggio possono essere rigranulate sotto forma di un compound perfettamente compatibile che può essere incorporato in uno degli strati di film coestruso senza rovinarne la chiarezza, o può essere usato per essere applicato in un altro imballo con film trasparente. Dopo il loro uso le sacche possono essere vantaggiosamente lavate, rigranulate in un compound similare da riutilizzare in film chiari e/o applicazioni di stampaggio.

I diversi aspetti e vantaggi dell'invenzione appariranno meglio dalla descrizione delle forme di realizzazione (non limitative) riportate negli esempi seguenti e nel relativo disegno allegato.

Esempi 1-3

Con tecnica di per sè nota si costruivano tre pellicole (come rappresentato in fig. 1) consistenti ciascuna di tre strati (A-B-C) di materiale poliolefinico sterilizzabile (PO. STERI) per gli strati A e C e non sterilizzabile (PO. NON STERI) per PO. NON STERI B1) poliolefina termoplastica commo strato B, le cui composizioni sono riportate qua sotto.

A	B	C
PO. STERI	PO. NON STERI	PO. STERI
A1) polipropilene (PP) commercializzato come PCD DAPLEN 226 SB	B1) poliolefina termoplastica commercializzata come HIFAX FX 7084XCP	C1) come A1)
A2) polietilene lineare a bassa densità con poco ottene C ₈ LLDPE quale il DSM STAMYLEX 1046	B2) copolimero etilenebutene a densità inferiore a 0,9, quale il Mitsui Tafmera 4085 o Exxon Exact 4021	C2) come A2)
A3) miscela di A1) o A2) col 20% di SEBS (Shell KratonG 1652)	B3) miscela di B1) o B2) col 20% di PIB (Exxon Vistanex ML 100)	C3) come in A3)

Lo strato A è quello in contatto con la soluzione, emulsione o fluido all'interno della sacca.

SPESSORI	60 micron	60 micron	50 micron
----------	-----------	-----------	-----------

Esempi 4-5

	A	B	C
5	come in esemp. 1)	B4) poliolefina soffice non sterilizzabile B5 mescola 80/20 in B2) o B3) con film rigranulato	come in esemp. 1
10	SPESSORI:	60 micron	60 micron
			50 micron

Esempio 6

15 Con tecnica di per sè nota si coestrudeva una pellicola composita come rappresentata in fig. 2 con quattro strati A-B-D-C ciascuno avente la composizione:

	A	B	C	D
20	come in esempio 1	come in Esempio 1	film puro rigranulato	come in esempio 1
	SPESSORI:	60 micron	30 micron	30 micron
				50 micron

25 Secondo un'aspetto dell'invenzione, gli spessori degli strati A) e C) sono critici ai fini dell'ottenimento di sacche robuste sterilizzabili. Essi dipendono sostanzialmente da due fattori:

F1 Il peso del liquido all'interno della sacca; durante il processo di sterilizzazione lo strato B) fonde e la resistenza della sacca proviene solo dalle resistenze degli strati esterni.

30 F2 Lo spessore dello strato B); gli spessori di A) e C) devono aumentare all'aumentare dello spessore di B).

In genere gli spessori degli strati devono essere mantenuti all'interno dei seguenti intervalli:

35	A:	10-80	preferibilmente	40 per sacche di almeno 1 litro
	B:	40-200	preferibilmente	50 per sacche di almeno 1 litro
	C:	10-80	preferibilmente	40 per sacche di almeno 1 litro

40 Le sacche possono essere formate con la tecnologia secondo i brevetti US n° 4 656 813 e n° 4 685 915 a nome di Bieffe S.p.A.

Si precisa che i termini qui adoperati sono quelli entrati a far parte nel linguaggio (italiano compreso) dei film e sacche per fluidi sterilizzabili. In particolare:

45 «Coi termini (co-)polimeri o (co-)poliolefine si intendono sia gli omo-polimeri (omo-poliolefine) sia i copolimeri, rispettivamente copoliolefine.

Il termine «retorting» (e quindi i relativi aggettivi «retortable», «non-retortable») è quello più largamente usato (anche in italiano) per indicare il processo di sterilizzazione in autoclave di sacche e relativi film ad almeno 121°C.

50 «Micron» è il termine più usato per gli spessori dei sottilissimi film plastici ed è uguale ad un milionesimo di metro o, equivalentemente, ad un millesimo di millimetro».

Rivendicazioni

55 1. Film flessibile a più strati coestrusi, per la fabbricazione di contenitori di soluzioni, emulsioni o fluidi, richiedenti un trattamento di sterilizzazione con vapore, in autoclave, a circa 121°C o più, detti contenitori essendo facilmente inceneribili senza sviluppo di fumi tossici, caratterizzato dal fatto di comprendere almeno tre strati (A-B-C) ciascuno consistente sostanzialmente di solo omo polimero e/o copolimero olefinico, in assenza di materiali adesivi contenenti composti aromatici o graffiati, uno almeno (B) di detti strati consistendo di omo polimeri e/o copolimero olefinici non sterilizzabili in autoclave.

60 2. Film secondo la rivendicazione 1, caratterizzato da: - un nucleo o strato centrale (B) in poliolefine non sterilizzabili, con punto di fusione inferiore a 121°C, con spessore da 50 a 200 micron, scelte dal gruppo formato da: i) poliolefine termoplastiche; ii) copolimeri etilene-butilene con una densità inferiore a 0,9 g/m³; iii) mescole di i) e/o ii) e/o con una poliolefina sterilizzabile in proporzione minoritaria, e/o con materiale rigranulato; - uno strato interno (A) ed uno strato esterno (C) aventi ciascuno uno spessore

sore da 10 a 80 micron, consistenti di poliolefine sterilizzabili scelte dal gruppo formato da: x) polimeri o copolimeri del propilene con etilene e/o butilene; y) polimeri o copolimeri dell'etilene con una proporzione minoritaria di un'alfa-olefina contenente almeno sei atomi di carbonio; e z) mescole di x) e/o y) e quantità minoritarie di elastomeri.

5 3. Film secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il nucleo centrale (B) è diviso in più strati, uno almeno dei quali (D) consiste di solo materiale poliolefinico rigranulato.

10 4. Sacche contenenti fluidi sterilizzabili con vapore formato da film a più strati coestrusi almeno uno dei quali comprende materiale poliolefinico non sterilizzabile in autoclave, secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che gli spessori degli strati interno (A) ed esterno (C), che nel corso della sterilizzazione a circa 121°C, cioè con lo strato centrale (B) in condizioni di fusione almeno parziale, hanno la caratteristica di impartire da soli resistenza alla sacca, hanno la caratteristica di aumentare al crescere del peso del fluido contenuto nella sacca stessa, e dello spessore di (B) e sono superiori a 40 micron per spessori dello strato centrale (B) superiori a 50 e per quantità di fluido di almeno 1 litro.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

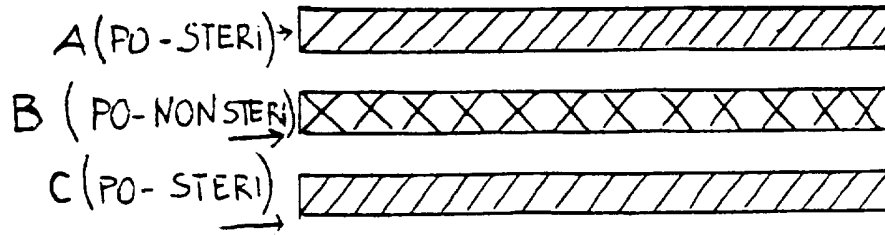


FIG 1

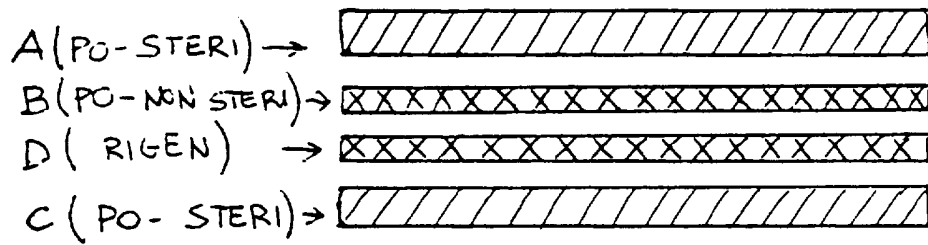


FIG 2

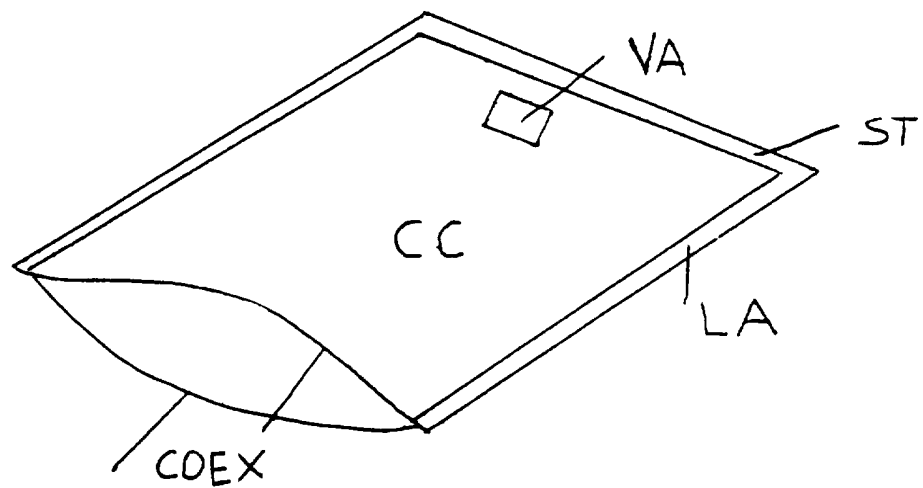


FIG 3